

***Zum Einfluss von Langzeitverzögerern auf der Basis von  
Phosphonsäure auf die Hydratation einzelner Klinkerphasen,  
Portlandzementklinker und Portlandzemente***

Dissertation  
zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)  
an der Fakultät Bauingenieurwesen  
der Bauhaus-Universität Weimar

vorgelegt von  
Jörg Rickert  
aus Düsseldorf

Gutachter:      1. Prof. Dr.-Ing. habil. J. Stark  
                     2. Prof. Dr.-Ing. G. Thielen  
                     3. Prof. Dr. rer. nat. J. Plank

Tag der Disputation: 23.01.2004



## **Vorwort**

Die vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 2000 bis 2003 am Forschungsinstitut der Zementindustrie in Düsseldorf durchgeführt. Dem Verein Deutscher Zementwerke und insbesondere seiner Geschäftsführung danke ich für die Förderung der Arbeit und die Möglichkeit, die Ergebnisse der Untersuchungen für eine Dissertation zu nutzen.

Die Dissertation wurde betreut von Herrn Prof. Dr.-Ing. G. Thielen. Ihm und den Herren Dr. rer. nat. G. Spanka und Dr.-Ing. habil. H. Grube gilt mein Dank für die Unterstützung bei der Konzeption der Arbeit und Durchführung der Untersuchungen sowie für die wertvollen Diskussionen. Daneben gilt mein Dank Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. J. Stark, Bauhaus-Universität Weimar, für das Interesse an dieser Arbeit und für die wertvollen Anregungen bei der Abfassung der Dissertationsschrift. Nicht zuletzt möchte ich auch Herrn Prof. Dr. rer. nat. J. Plank, Lehrstuhl für Bauchemie, Technische Universität München, für sein Interesse an meiner Arbeit danken.

Allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Forschungsinstituts, insbesondere denen der Abteilungen Betontechnik und Zementchemie, gilt mein besonderer Dank für ihre Unterstützung bei den Versuchen und für ihre Diskussionsbereitschaft.

Meiner Familie, die durch Verzicht und Geduld den erfolgreichen Abschluss der Arbeit gefördert hat, möchte ich herzlich danken.

Die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen e.V. (AiF) hat einen Teil der Arbeit mit Forschungsmitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft finanziert. Ein weiterer Teil der Arbeit wurde durch die Dyckerhoff-Stiftung gefördert. Beiden Einrichtungen sei hierfür gedankt.





# **Inhaltsverzeichnis**

<b>1 EINLEITUNG</b>	<b>1</b>
<b>2 STAND DER ERKENNTNISSE</b>	<b>3</b>
<b>2.1 Hydratation der einzelnen Klinkerphasen</b>	<b>3</b>
2.1.1 Hydratation von Tricalciumaluminat ( $C_3A$ ) und Tetracalciumaluminatferrit ( $C_4AF$ )	3
2.1.2 Hydratation von Tricalciumsilicat ( $C_3S$ ) und $\beta$ -Dicalciumsilicat ( $\beta-C_2S$ )	6
<b>2.2 Hydratation von Portlandzement</b>	<b>9</b>
<b>2.3 Wasserbindung und Gefügebau</b>	<b>12</b>
<b>2.4 Erstarren und Erhärten von Portlandzement</b>	<b>14</b>
<b>2.5 Verzögerer</b>	<b>17</b>
2.5.1 Anorganische Verzögerer	18
2.5.2 Organische Verzögerer	18
<b>2.6 Langzeitverzögerer</b>	<b>21</b>
2.6.1 Anwendungsgebiete	21
2.6.2 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure (PBTC)	24
2.6.3 Einfluss von PBTC auf die Hydratation von Klinker und Zement	27
2.6.4 Einfluss von Recyclinghilfen auf die Eigenschaften von Frisch- und Festbeton	30
<b>2.7 Zusammenfassung</b>	<b>31</b>
<b>3 ZIEL UND UMFANG DER UNTERSUCHUNGEN</b>	<b>33</b>
<b>4 VERSUCHSDURCHFÜHRUNG</b>	<b>35</b>
<b>4.1 Ausgangsstoffe</b>	<b>35</b>
4.1.1 Klinkerphasen	35
4.1.2 Klinker und Zemente	35
4.1.3 Betonzusatzstoffe	35
4.1.4 Betonzusatzmittel und Wirkstoffe	36
4.1.5 Gesteinskörnungen	36
4.1.6 Zugabewasser	36
<b>4.2 Angewendete Untersuchungsmethoden und -verfahren</b>	<b>36</b>
4.2.1 Korngrößenverteilung	36
4.2.2 Röntgenfluoreszenzanalyse	36
4.2.3 Bestimmung der Dichte	36
4.2.4 Bestimmung der Oberflächenspannungen	37

4.2.5	Bestimmung des Feststoffgehalts	37
4.2.6	Abstoppen der Hydratation	37
4.2.7	Dynamische Differenzkalorimetrie	37
4.2.8	Hydratationswärmeentwicklung	38
4.2.9	Rasterelektronenmikroskopie	39
4.2.10	Gewinnung von Porenlösung	40
4.2.11	Chemische Analysen	40
4.2.12	Quantitative Bestimmung von 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure	41
4.2.13	Röntgenographische Untersuchungen	41
4.2.14	IR-Spektroskopie	41
4.2.15	Ermittlung des Erstarrungsbeginns	42
4.2.16	Ermittlung des Ausbreitmaßes	42
4.2.17	Ermittlung der Druckfestigkeit	43
4.2.18	Quecksilberhochdruckporosimetrie	43
4.2.19	Sorption	43
<b>4.3</b>	<b>Untersuchungen an Leimen aus Klinkerphasen sowie Leimen und Mörteln aus technischen Klinkern und Zementen</b>	<b>44</b>
<b>4.4</b>	<b>Betonversuche mit Langzeitverzögerer</b>	<b>47</b>
<b>4.5</b>	<b>Bindung von Calcium durch den Langzeitverzögerer</b>	<b>48</b>
<b>5</b>	<b>DARSTELLUNG UND ERÖRTERUNG DER UNTERSUCHUNGSERGEBNISSE</b>	<b>50</b>
<b>5.1</b>	<b>Nachweis bzw. Identifizierung des Langzeitverzögerers</b>	<b>50</b>
<b>5.2</b>	<b>Einfluss des Langzeitverzögerers auf die Hydratation einzelner Klinkerphasen</b>	<b>50</b>
5.2.1	Einfluss des Langzeitverzögerers auf die Hydratationswärmeentwicklung	50
5.2.2	Rasterelektronenmikroskopische Gefügeuntersuchungen an Klinkerphasen	52
5.2.3	Röntgenographische Untersuchungen	55
5.2.4	Dynamische Differenzkalorimetrie	57
5.2.5	Zusammenfassung	59
<b>5.3</b>	<b>Einfluss des Langzeitverzögerers auf die Hydratation von Klinker und Zement</b>	<b>61</b>
5.3.1	Einfluss des Langzeitverzögerers auf die Hydratationswärmeentwicklung	61
5.3.2	Schlussfolgerungen	62
5.3.3	Rasterelektronenmikroskopische Gefügeuntersuchungen an Klinkern und Zementen	63
5.3.4	Schlussfolgerungen	64
5.3.5	Röntgenographische Untersuchungen	65
5.3.6	Schlussfolgerungen	65

5.3.7	Dynamische Differenzkalorimetrie	66
5.3.8	Schlussfolgerungen	67
5.3.9	Sorption des Langzeitverzögerers an Klinker und Zement	67
5.3.10	Einfluss des Langzeitverzögerers auf die Zusammensetzung der Porenlösung	67
5.3.11	Schlussfolgerungen	69
5.3.12	Zusammenfassung	70
<b>5.4</b>	<b>Bindung von Calcium durch den Langzeitverzögerer</b>	<b>71</b>
<b>5.5</b>	<b>Einfluss des Langzeitverzögerers auf das Erstarren von Leimen und Mörteln sowie die Mörteldruckfestigkeit</b>	<b>73</b>
5.5.1	Erstarren von Leim und Mörtel ohne Zusatzmittel	73
5.5.2	Erstarren von Leim und Mörtel mit Langzeitverzögerer	74
5.5.3	Einfluss des Langzeitverzögerers auf die Mörteldruckfestigkeit	75
<b>5.6</b>	<b>Einfluss des Langzeitverzögerers auf die Eigenschaften von Beton</b>	<b>76</b>
5.6.1	Frischbetoneigenschaften	76
5.6.2	Festbetoneigenschaften	76
5.6.2.1	Betondruckfestigkeit	76
5.6.2.2	Einfluss des Langzeitverzögerers auf die Porosität der Feinmörtelmatrix von Beton	78
5.6.3	Einsatz des Langzeitverzögerers als Recyclinghilfe für Frischbeton	79
<b>6</b>	<b>MODELL ZU DEN WIRKUNGSMECHANISMEN DES LANGZEITVERZÖGERERS (LVZ) AUF BASIS VON 2-PHOSPHONOBUTAN-1,2,4-TRICARBONSÄURE (PBTC)</b>	<b>81</b>
<b>6.1</b>	<b>Allgemeines</b>	<b>81</b>
<b>6.2</b>	<b>Hydratation reiner Klinkerphasen in Anwesenheit von LVZ</b>	<b>82</b>
<b>6.3</b>	<b>Hydratation von Portlandzementklinker und Portlandzement in Anwesenheit von LVZ</b>	<b>85</b>
<b>7</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK</b>	<b>88</b>
<b>7.1</b>	<b>Allgemeines</b>	<b>88</b>
<b>7.2</b>	<b>Einfluss von LVZ auf die Hydratation reiner synthetischer Klinkerphasen und auf Gemische mit Sulfatträgern und/oder <math>\text{Ca}(\text{OH})_2</math></b>	<b>89</b>
<b>7.3</b>	<b>Sorption des LVZ an Klinker und Zement</b>	<b>90</b>
<b>7.4</b>	<b>Einfluss von LVZ auf die Hydratation von Portlandzementklinkern und daraus hergestellten Zementen</b>	<b>90</b>
<b>7.5</b>	<b>Modell zu den Wirkungsmechanismen des LVZ auf Basis von PBTC</b>	<b>91</b>
<b>7.6</b>	<b>Eigenschaften von langzeitverzögerten Betonen und Recyclingbetonen</b>	<b>92</b>

<b>7.7 Ausblick</b>	<b>92</b>
<b>8 LITERATUR</b>	<b>94</b>
<b>9 ANHANG A - TAFELN</b>	<b>111</b>
<b>10 ANHANG B - BILDER</b>	<b>126</b>

<b>Formelzeichen / Abkürzungen</b>	<b>Einheit</b>	<b>Bedeutung</b>
M.-% v. z	-	Masseprozent vom Zementgehalt
n	-	Steigungsmaß (RRSB-Verteilung)
O <sub>sp</sub>	cm <sup>2</sup> /g	spezifische Oberfläche nach Blaine
p. a.	-	pro analysi (analysenrein)
PBTC	-	2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure
PDF	-	Powder Diffraction Files
w	-	Wassergehalt
x'	μm	Lageparameter (RRSB-Verteilung)
z	-	Zementgehalt

### **Abkürzungen für Meßmethoden**

ICP-MS	Massenspektroskopie (engl.: <b>I</b> nductively- <b>C</b> oupled- <b>P</b> lasma <b>M</b> ass <b>S</b> pectroscopy)
AAS	<b>A</b> tom <b>a</b> bsorptions <b>s</b> pektroskopie
DCA	Differenzial-Wärmefluss-Kalorimeter (engl.: <b>D</b> ifferential <b>C</b> a- lorimetric <b>A</b> nalysis)
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (engl.: <b>D</b> ifferential <b>S</b> can- ning <b>C</b> alorimetry)
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl.: <b>E</b> nergy- <b>D</b> ispersive <b>X</b> -Ray Spectroscopy)
ESEM	atmosphärisches Rasterelektronenmikroskop (engl.: <b>E</b> nvi- ronmental <b>S</b> canning <b>E</b> lectron <b>M</b> icroscope)
REM (SEM)	<b>R</b> aster- <b>E</b> lektronen <b>m</b> ikroskopie (engl.: <b>S</b> canning <b>E</b> lectron <b>M</b> icroscopy)
XRD	Röntgendiffraktometrie (engl.: <b>X</b> - <b>R</b> ay- <b>D</b> iffraction)

### **Kurzformen der Silicatchemie**

A		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
C		CaO
C <sub>3</sub> A	Tricalciumaluminat	3 CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
C <sub>4</sub> AF	Tetracalciumaluminatferrit	4 CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
C <sub>2</sub> S	Dicalciumsilicat (Belit)	2 CaO·SiO <sub>2</sub>
C <sub>3</sub> S	Tricalciumsilicat (Alit)	3 CaO·SiO <sub>2</sub>
C-A-H	Calcium-Aluminat-Hydrate	xCaO·yAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·zH <sub>2</sub> O
CH	Calciumhydroxid, Portlandit	Ca(OH) <sub>2</sub>
CS	Anhydrit, hier: Anhydrit II	CaSO <sub>4</sub> II
C $\bar{S}$ H <sub>0,5</sub>	Halbhydrat, hier: β-Halbhydrat	β-CaSO <sub>4</sub> ·1/2 H <sub>2</sub> O
C $\bar{S}$ H <sub>2</sub>	Dihydrat, Gips	CaSO <sub>4</sub> ·2 H <sub>2</sub> O

C-S-H	Calcium-Silicat-Hydrate	$x\text{CaO} \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$
$\text{C}_6\text{A}\tilde{\text{S}}_3\text{H}_{32} = \text{E}$	Ettringit	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$
$\text{C}_4\text{A}\tilde{\text{S}}\text{H}_{12} = \text{M}$	Monosulfat	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
F		$\text{Fe}_2\text{O}_3$
H		$\text{H}_2\text{O}$
S		$\text{SiO}_2$
$\tilde{\text{S}}$	Sulfit	$\text{SO}_3^{2-}$

## 1 Einleitung

Die Betontechnologie ist aus technischen und ökonomischen Gründen auf den Einsatz von Betonzusatzmitteln angewiesen. Nach [Spa 95] enthalten 80 bis 90 % der in Deutschland hergestellten Betone Betonzusatzmittel. Im Jahr 2001 wurden in Deutschland insgesamt mehr als 145000 t bauaufsichtlich zugelassene Betonzusatzmittel hergestellt und rd. 31 Mio. t Zement verbraucht. Bei Annahme eines mittleren Zementgehalts von rd. 300 kg ergibt sich damit eine Zugabemenge von rd. 1,4 kg Zusatzmittel je Kubikmeter Beton. Zur Steuerung der Betoneigenschaften stehen in Deutschland derzeit 569 bauaufsichtlich zugelassene Betonzusatzmittel zur Verfügung, die 11 unterschiedlichen Wirkungsgruppen zugeordnet sind. Die Anzahl der derzeit in Deutschland je Wirkungsgruppe zugelassenen Betonzusatzmittel ist in Tafel 1.1 zusammengestellt [Ri 97].

Tafel 1.1: Anzahl bauaufsichtlich zugelassener Betonzusatzmittel in Deutschland (Stand: 04/2003)

Anzahl	Wirkungsgruppe	Typbezeichnung
201	Betonverflüssiger	BV
196	Fließmittel	FM
41	Beschleuniger	BE
36	Verzögerer	VZ
36	Luftporenbildner	LP
30	Stabilisierer	ST
8	Dichtungsmittel	DM
11	Einpresshilfen	EH
7	Chromatreduzierer	CR
2	Schaumbildner	SB
1	Recyclinghilfen	RH u./o. RB

Damit werden Betone und Mörtel mit den verschiedensten Eigenschaften gezielt hergestellt, z. B.

- Betone mit niedrigem Wasserzementwert zur Erzielung hoher Festigkeit und Dichtigkeit sowie hohem Widerstand gegen physikalische und chemische Angriffe (BV, FM)
- Betone, die extrem schnell erstarren und/oder erhärten z. B. Spritzbeton im Tunnelbau oder für frühe Ausschulfristen im Ortbeton- und Fertigteilbau zur Erzielung eines schnellen Baufortschritts (BE)
- Betone mit langer Verarbeitbarkeitszeit, bei Transport über weite Strecken und zur Herstellung fugenloser Massenbetonbauteile (VZ)

- Betone mit erhöhtem Mikroluftporengehalt, um einen hohen Frost-Tausalz-Widerstand zu erreichen (LP)
- Betone mit verminderter Entmischungsneigung als Leicht- oder Unterwasserbetone bzw. zur Vermeidung des Absetzens von Wasser (Bluten) (ST)
- Betone mit verminderter kapillarer Wasseraufnahme (DM)
- leicht fließfähige, entmischungsarme und quellfähige Zementleime zum Injizieren von Spannkälen (EH)
- händisch zu verarbeitende Betone, bei denen der Gehalt an wasserlöslichem Chrom-(VI) vermindert wird (CR)
- leichte Mörtel und Betone mit sehr hohem Luftgehalt und dadurch porosiertem Zementstein (SB)
- Langzeitverzögerte Betone, die z. B. nach einem Wochenende nach der Aktivierung durch Frischbeton weiter verwendet werden können (RB) bzw. Langzeitverzögerung von Zementresten in Waschwasser und Wiederverwendung als Teil des Zugabewassers (RH)

Während für die Wirkungsgruppen Betonverflüssiger (BV), Fließmittel (FM) und Luftporenbildner (LP) bereits umfangreiche Erkenntnisse bezüglich Identifizierung und Wirkungsweise in Zementleim, Mörtel und Beton erarbeitet wurden, sind die Erkenntnisse für verzögernde Wirkstoffe bislang noch nicht ausreichend [AiF 93, AiF 96, Spa 95, Spa 95a]. Das gilt insbesondere für neuartige langzeitverzögernde Zusatzmittel auf Basis von Phosphonsäure, die beim Frischbetonrecycling (RB) und beim Waschwasserrecycling als Recyclinghilfen (RH) in hohen Dosierungen eingesetzt werden können.

Wegen der vielfältigen, häufig nur empirisch bekannten Wechselwirkungen von verzögernden Zusatzmitteln im Frischbeton können u. a. abhängig von Temperatur und Zugabezeitpunkt bei einzelnen Zementen Umschlagreaktionen auftreten. Unerwartet können z. B. Verzögerer plötzlich als Erstarrungsbeschleuniger wirken ("Umschlagen") und/oder die Festigkeitsbildung des Betons stark beeinträchtigen [Goe 67, Sei 69, Lie 73, Mey 79, Lew 83, Ric 83, Ram 95, Mue 99]. In der Praxis kann dies zu aufwendigen Stemm- und Reinigungsarbeiten, dem Verlust der Fahrmischertrommel bis hin zum Abbruch ganzer Brückenfelder führen, was ruinöse Gewährleistungsaufwendungen nach sich ziehen kann. Dem kann zur Zeit nur durch aufwendige Erstprüfungen begegnet werden, wobei unerwünschte Reaktionen jedoch nicht immer ausreichend sicher ausgeschlossen werden können.

In der vorliegenden Arbeit wurde daher der Einfluss von Langzeitverzögerer



(LVZ) auf Basis von Phosphonsäure auf die Hydratation einzelner Klinkerphasen, technischer Klinker und Zemente systematisch in Leim-, Mörtel- und Betonversuchen untersucht. Anhand der Versuchsergebnisse wurde ein Modell abgeleitet, mit dem der Wirkungsmechanismus des Langzeitverzögerers erklärt werden kann. Derzeit ist dieser Langzeitverzögerer in Deutschland als Recyclinghilfe (RH) zugelassen.

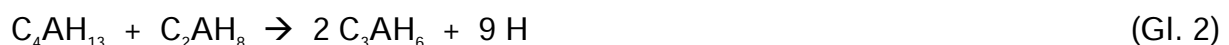
## **2 Stand der Erkenntnisse**

### **2.1 Hydratation der einzelnen Klinkerphasen**

Die Hydratationsmechanismen von Klinkerphasen und Zement wurden in der Vergangenheit bereits vielfach untersucht und sind in [Lud 74, Loc 76, Loc 80, Ska 80, Loc 82, Loc 83, Hew 88, Mas 92, Tay 97, Loc 00] umfangreich beschrieben. Diese Mechanismen werden im Folgenden zusammengefasst dargestellt.

#### **2.1.1 Hydratation von Tricalciumaluminat ( $C_3A$ ) und Tetracalciumaluminatferrit ( $C_4AF$ )**

Tricalciumaluminat  $3 CaO \cdot Al_2O_3$  ( $C_3A$ ) hat die höchste Reaktionsgeschwindigkeit aller Klinkerphasen. Direkt nach dem Kontakt mit dem Zugabewasser setzt eine starke Hydratationsreaktion mit hoher Wärmeentwicklung ein. Dabei bildet sich bei Raumtemperatur entsprechend (Gl. 1) eine Schicht aus dünntafeligen, hexagonalen, metastabilen Calciumaluminathydraten (C-A-H) auf der Oberfläche des reagierenden  $C_3A$ -Korns. Diese Schicht aus  $4 CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 13 H_2O$  ( $C_4AH_{13}$ ) und  $2 CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8 H_2O$  ( $C_2AH_8$ ) behindert den Wasserzutritt und verlangsamt dadurch die weitere Hydratation des  $C_3A$ . Im weiteren Reaktionsverlauf wandeln sich die hexagonalen C-A-H in die stabilere kubische Hydratform  $3 CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6 H_2O$  ( $C_3AH_6$ , Hydrogranat) um (Gl. 2). Dadurch wird die hydrationsbremsende Schicht zerstört und die Hydratation des  $C_3A$  wieder beschleunigt. Das ist mit einem erneuten Anstieg der Hydrationswärmeabsetzung verbunden [Ass 37, Ste 51, Seg 61, Ste 63, Fel 66, Mor 68, Gup 70, Bre 76, Col 78]. Die Umwandlung hexagonaler Calciumaluminathydrate in die kubische Hydratform wird durch höhere Temperaturen begünstigt. Bereits bei Temperaturen über 50 °C bildet sich neben  $C_4AH_{13}$  und  $C_2AH_8$  sofort  $C_3AH_6$  [Fel 66, Col 78]. Solche Temperaturen werden, insbesondere bei der Hydratation von zementfeinem  $C_3A$ , bereits beim Anmachen leicht erreicht. Der Verlauf der Hydrationswärmeabsetzung weist in diesen Fällen meist keine zwei Maxima, sondern nur ein ausgeprägtes Maximum direkt nach der Wasserzugabe auf [Ste 65, Bre 76, Col 78].



Andere Autoren [Cor 73, Ste 65] führen die nach der Erstreaktion des  $C_3A$  eintre-

tende Verzögerung der Hydratation auf einen Niederschlag von amorphem  $\text{Al}(\text{OH})_3$  auf der Partikeloberfläche zurück. Nach [Ska 77] verbleibt nach inkongruentem Auflösen des  $\text{C}_3\text{A}$  in den ersten Minuten eine aluminiumreiche Schicht, die die Verzögerung verursacht.

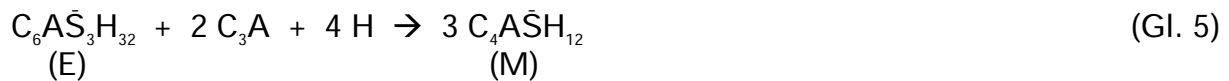
In Anwesenheit eines Sulfatträgers, z. B. Gips ( $\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_2$ ), entsteht entsprechend Gl. 3 bereits in den ersten Minuten bevorzugt nadelförmiges Tricalciumaluminat-Tricalciumsulfathydrat  $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{CaSO}_4 \cdot 32 \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$ , Ettringit, E) auf der  $\text{C}_3\text{A}$ -Oberfläche [Gre 60, Ste 62, Sch 64, Ste 65, Ten 67, Mor 68, Lud 68, Cor 73, Ska 77, Col 78].



Ob dieser primäre Ettringit topochemisch, also durch eine Festkörperreaktion, oder über die Lösung auf der  $\text{C}_3\text{A}$ -Oberfläche gebildet wird, ist noch nicht endgültig geklärt. [Meh 76] geht nach Beobachtungen von ungerichtetem Ettringitwachstum im Rasterelektronenmikroskop davon aus, dass das  $\text{C}_3\text{A}$  und der Sulfatträger gleichzeitig angelöst werden und Ettringit aus der Lösung ausfällt. Nach [Ken 65] können beide Mechanismen ablaufen und nach [Sch 64] bestimmen die Ionen-Konzentrationen und der pH-Wert der Lösung, welche Reaktion überwiegend auftritt.

Die auf der  $\text{C}_3\text{A}$ -Oberfläche entstandene Ettringithülle behindert den Transport von Wasser und Sulfat-Ionen wesentlich stärker als die Schicht aus hexagonalen, metastabilen C-A-H, die in Abwesenheit von Sulfat entsteht. Die weitere Hydratation erfolgt durch langsame Diffusionsprozesse [Ste 62, Bro 93]. Durch den dabei entstehenden Kristallisationsdruck bricht die Ettringitschicht auf, wird allerdings durch neugebildeten Ettringit auch wieder geschlossen [Ste 62, Sch 64, Lud 74]. Ettringit ist als primäres Hydratationsprodukt nur so lange stabil, wie ausreichend Sulfat in der Lösung zur Verfügung steht. Das ist wiederum stark von der Zusammensetzung der Lösung, insbesondere vom Alkaligehalt, abhängig (s. Abschnitt 2.2). Für den vollständigen Umsatz von 1 g  $\text{C}_3\text{A}$  zu Ettringit entsprechend Gl. 3 werden rd. 0,89 g  $\text{SO}_3$  benötigt. Wenn die Sulfat-Ionenkonzentration nicht mehr zur Ettringitbildung ausreicht, bildet sich nach (Gl. 4) Tricalciumaluminat-Monocalciumsulfathydrat  $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{C}_4\text{A}\bar{\text{S}}\text{H}_{12}$ , Monosulfat, M) und bereits gebildeter Ettringit wandelt sich in die sulfatärmere Variante um (Gl. 5). Letztendlich stellt sich bei der Hydratation von  $\text{C}_3\text{A}$  ein Gleichgewicht zwischen Ettringit, Monosulfat und dessen Mischkristallen mit  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$  sowie Calciumhydroxid (CH, Portlandit) ein [Gre 60, Sch 64, Mor 68, Ten 67, Lud 68].

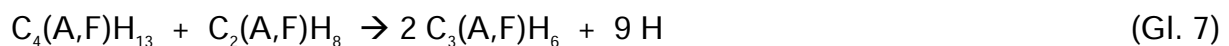
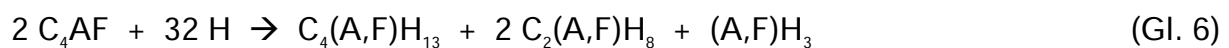




Unabhängig vom Verhältnis  $C_3A/SO_3$  ist sowohl die Bildung von Monosulfat als auch die Bildung von Ettringit thermodynamisch möglich. Bei 25 °C bildet sich vorrangig Ettringit, da diese Reaktion im Vergleich zur Reaktion zu Monosulfat die niedrigere freie Bildungsenthalpie aufweist. Nach thermodynamischen Berechnungen in [Mts 85] liegt die theoretische Umwandlungstemperatur von Ettringit zu Monosulfat in reinem Wasser bei rd. 90 °C. Die Ergebnisse in [Lie 63, Meh 72, Oga 81] bestätigen diese Berechnungen. Bei normaler Umgebungsfeuchte bleibt Ettringit nur bis zu rd. 65 °C stabil [Meh 72]. Die Stabilität und Morphologie von Ettringit ist außerdem vom pH-Wert der Porenlösung abhängig, da  $OH^-$ -Ionen wesentlich am Aufbau des Ettringitkristalls beteiligt sind. Nach [Dam 92] ist Ettringit bei 25 °C zwischen pH 10,4 und pH 12,5 stabil. Bei niedrigeren pH-Werten kann sich aufgrund der zu geringen  $OH^-$ -Ionen-Konzentration kein Ettringit mehr bilden. Bei Untersuchungen an Ettringit, der in einem Lösungsgemisch auskristallisierte, bildete sich im Bereich von pH 11,0 bis pH 12,0 nadelförmiger Ettringit (Kristalllänge/-dicke = 47 bis 20). Bei pH-Werten im Bereich 12,0 bis 12,5 verringerte sich das Verhältnis Länge/Dicke der Ettringitkristalle auf rd. 16. Bei pH-Werten über 12,5 entstanden teilweise röntgenamorphe kornförmige und gelartige Ettringitformen, wobei es sich auch um Zersetzungsprodukte handeln könnte [Cha 93, Bol 00].

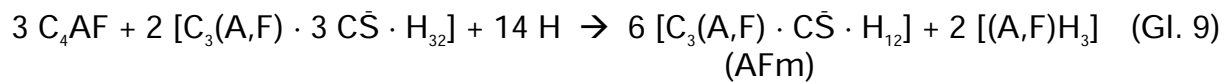
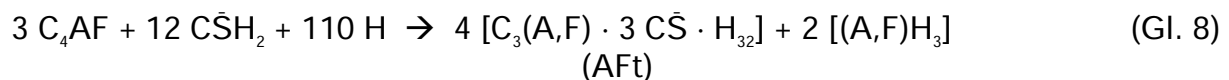
Bei Verwendung von  $Na_2SO_4$  anstelle von  $CaSO_4 \cdot 2 H_2O$  bildete sich im wässrigen calciumhydroxidfreien System kaum Ettringit und die  $C_3A$ -Hydratation wurde nur geringfügig verzögert [Col 78]. Wie eigene Untersuchungen zeigten, ist das vermutlich auf den Calciummangel und auf eine durch  $Na_2SO_4$  hervorgerufene Erhöhung des pH-Wertes von pH 12,4 (reine  $C_3A$  Suspension) auf pH 13,8 zurückzuführen.

Die Hydratation von  $C_4AF$  verläuft ähnlich wie die des  $C_3A$  [Jaw 76]. Dabei entstehen zunächst metastabile Calciumaluminatferrithydrate (Gl. 6), die sich dann in die stabilere kubische Hydratform  $C_3(A,F)H_6$  (Hydrogranat) umwandeln (Gl. 7).



Bei Anwesenheit eines Sulfatträgers entsteht adäquat zum  $C_3A$  während der Hydratation Tricalciumaluminatferrit-Tricalciumsulfathydrat, welches sich bei Sulfatmangel in Tricalciumaluminatferrit-Monocalciumsulfathydrat umwandelt (Gl. 8 und 9). Daneben werden stets noch amorphes Eisen- und Aluminiumhydroxid gebildet. In [Sta 98, Sta 01] geht man davon aus, dass bei der Hydratation von  $C_4AF$  in Anwesenheit von Gips kein eisenhaltiger Ettringit, sondern reiner Aluminatettringit neben  $FH_3$  entsteht. Eisenettringit konnte nur bei der

Hydratation von  $C_2F$  beobachtet werden. In welcher Form das Eisen in den Hydratationsprodukten genau vorliegt, ist noch nicht eindeutig geklärt. Wie aus der Bezeichnung „AF“ bzw. „A,F“ hervorgeht, kann im Gitter der Calciumferrit-hydrate  $Fe^{3+}$  weitgehend durch  $Al^{3+}$  ersetzt werden [Str 58, Sch 64a, Rog 77, Neg 79]. Es existiert eine Mischkristallreihe. Eisenhaltiger Ettringit bildet im Vergleich zu normalem Ettringit kürzere prismatische Kristalle. Die Hydratationsgeschwindigkeit des  $C_4AF$  nimmt mit zunehmendem Gehalt an  $Fe_2O_3$  ab, ist also für  $C_2F$  am geringsten [Col 79, Col 79a, Sta 98, Loc 00]. Darauf wird der erhöhte Sulfatwiderstand  $C_4AF$ -reicher und entsprechend  $C_3A$ -armer Zemente zurückgeführt [Str 61].



In der internationalen Literatur wird im Zusammenhang mit Calciumaluminathydraten zwischen AFm-Phasen ( $Al_2O_3$ - $Fe_2O_3$ -mono) und AFt-Phasen ( $Al_2O_3$ - $Fe_2O_3$ -tri) unterschieden. Für die AFm-Phasen lautet die allgemein gültige Formel  $[C_4(A,F)X_2 \cdot yH]$ . Hierin steht „X“ für ein einfach geladenes oder für ein halbes zweifach geladenes Anion. Häufig bei der Hydratation von Portlandzement auftretende AFm-Phasen sind z. B.  $C_4AH_{13}$  ( $X=OH$ ) oder  $C_4A\bar{S}H_{12}$  ( $X=1/2 SO_4^{2-}$ ). Die allgemein gültige Formel für AFt-Phasen lautet  $[C_6(A,F)X_3 \cdot yH]$ . In diesem Fall steht „X“ i. d. R. für ein zweifach geladenes Anion, wie z. B.  $SO_4^{2-}$  oder  $CO_3^{2-}$ . Die bedeutendste AFt-Phase ist Ettringit ( $C_6A\bar{S}_3H_{32}$ ) [Tay 97].

Zur Vereinfachung der Bezeichnungen wird im Folgenden zwischen aus  $C_3A$  bzw.  $C_4AF$  gebildeten Hydratationsprodukten nicht unterschieden.

### **2.1.2 Hydratation von Tricalciumsilicat ( $C_3S$ ) und $\beta$ -Dicalciumsilicat ( $\beta$ - $C_2S$ )**

Bei der Hydratation von  $C_3S$  (Gl. 10) und  $\beta$ - $C_2S$  (Gl. 11) entstehen zunächst wahrscheinlich topochemisch und anschließend über die Lösung im Vergleich zu den Calciumsilicaten kalkärmere Calciumsilicathydrate (C-S-H) variabler Zusammensetzung unter Abspaltung von CH [Fli 34, Kue 34, Tay 50, Loc 64, Ric 65]. Die Hydratation des  $\beta$ - $C_2S$  verläuft ähnlich der des  $C_3S$ , jedoch deutlich langsamer und mit einer geringeren CH-Bildung.



Der Hydratationsverlauf der Calciumsilicate läßt sich bezüglich der Hydrationswärmeentwicklung in eine Prä-Induktions-, Induktions-, Accelerations- und Post-Accelerationsperiode unterteilen und ist beispielhaft für  $C_3S$  und einen Portlandzement im Bild 2.1 dargestellt. Die in den einzelnen Perioden ablaufenden Prozesse sind in Tafel 2.1 zusammengefasst und werden im Folgenden beschrieben.

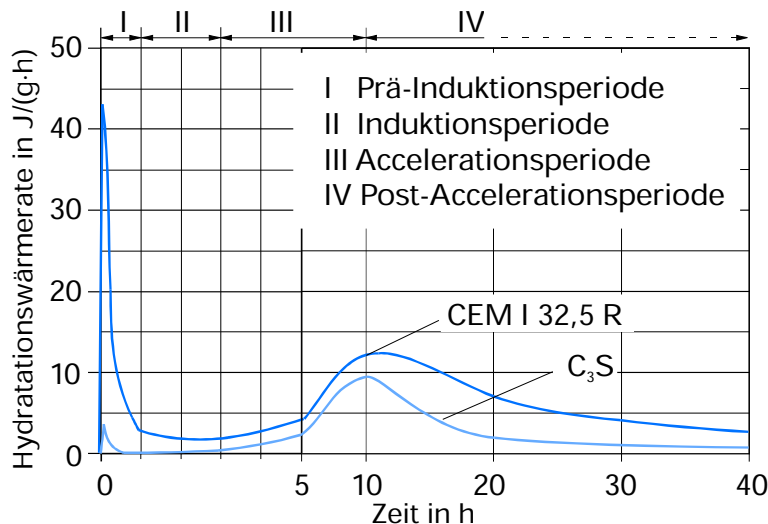


Bild 2.1: Hydrationswärmeraten und Hydrationsperioden von  $C_3S$  und Portlandzement (CEM I 32,5 R)

Tafel 2.1: Perioden der  $C_3S$ - und  $\beta$ - $C_2S$ -Hydratation

Periode		Reaktionskinetik	Chemische Prozesse
I	Prä-Induktionsperiode	chemisch kontrollierte, sehr schnelle Reaktion	schneller Lösungsprozess, erste Hydrationsprodukte
II	Induktionsperiode	Keimbildung, langsame Reaktion	kontinuierliche Lösung der Silicate
III	Accelerationsperiode	chemisch kontrollierte, schnelle Reaktion	verstärkter Lösungsprozess, Bildung von Hydrationsprodukten
IV	Post-Accelerationsperiode	diffusionskontrollierte langsame Reaktion	kontinuierliche Lösung und Bildung von Hydrationsprodukten

Die Ursachen für diesen Hydrationsverlauf sind bislang noch nicht vollständig geklärt. Nach umfangreicher Literatursauswertung in [Mas 92] verläuft die Hydratation in den ersten 40 Minuten direkt an der Grenzfläche zwischen  $C_3S$  und der Porenlösung ab. Unmittelbar nach dem Kontakt mit dem Zugabewasser geht das  $C_3S$  inkongruent in Lösung, da sich  $CaO$  stärker löst als  $SiO_2$ . Die Calcium-Ionen werden im Gitter durch Wasserstoff-Ionen ersetzt. Es bildet sich

zunächst eine gelförmige calciumarme Grenzschicht. Die spezifische Oberfläche vergrößert sich in den ersten Minuten kurzzeitig um rd. das 6fache [Tre 86]. Wie Bild 2.1 zeigt, sind diese ersten Reaktionen mit einer hohen Wärmeentwicklung verbunden und werden in der Fachliteratur oft als Anfangshydrolyse oder Prä-Induktionsperiode bezeichnet. Im weiteren Verlauf erhöht sich - in Abhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit der Calcium-Ionen durch die calciumärmere Grenzschicht - der Calciumgehalt in der Lösung. Das Ca/Si-Verhältnis der sich bildenden Hydrate steigt an und die spezifische Oberfläche sowie die Permeabilität der Grenzschicht nimmt deutlich ab. Dadurch und durch den weiter ansteigenden Calciumgehalt in der Lösung verlangsamt sich die weitere Hydratation. Dieses Stadium wurde als Ruheperiode bezeichnet. Da jedoch in geringem Umfang Reaktionen ablaufen, wird die Bezeichnung Induktionsperiode vorgezogen [Loc 00]. Die Induktionsperiode ist beendet, wenn durch die Bildung von Portlanditkristallen (CH) die Calciumkonzentration in der Lösung sinkt und weiteres CaO in Lösung geht [Bob 87]. In der nun beginnenden Accelerationsperiode laufen die Hydratationsreaktionen chemisch kontrolliert und verstärkt ab, was mit einer erneuten deutlichen Hydratationswärmeabfuhr verbunden ist. Nach [Loc 00] scheint eine schnelle Hydratation des C<sub>3</sub>S erst möglich, wenn die Keime eines bei höheren CH-Konzentrationen beständigen CaO-reicheren C-S-H eine kritische Größe überschritten haben.

Nach [Tay 50] werden C-S-H-Phasen mit einem Ca/Si-Verhältnis von rd. 0,8 bis 1,5 als C-S-H (I) und die mit einem Ca/Si-Verhältnis von 1,5 bis 2,0 als C-S-H (II) bezeichnet. Die Art der entstehenden C-S-H-Phasen hängt in erster Linie von der Zugabewassermenge ab. Je größer die Wassermenge ist, um so kalkärmer sind die entstehenden C-S-H-Phasen. Während der Hydratation von C<sub>3</sub>S und β-C<sub>2</sub>S nimmt das Ca/Si-Verhältnis der entstehenden C-S-H-Phasen ab. Ursache dafür ist die fortschreitende Polymerisation der Silicationen. Als durchschnittliche Zusammensetzung der C-S-H-Phasen kann 3 CaO · 2 SiO<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O (C<sub>3</sub>S<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) angenommen werden [Sta 98]. Damit kann die Hydratationsreaktion für C<sub>3</sub>S bzw. β-C<sub>2</sub>S entsprechend Gl. 12 bzw. Gl. 13 beschrieben werden.



Die Ursachen für Beginn und Ende der Induktionsperiode sind noch nicht abschließend geklärt. In [Loc 00] werden neben den o. g. weitere Ursachen für Beginn und Ende der Induktionsperiode diskutiert. Eine mögliche Erklärung geht davon aus, dass CaO und SiO<sub>2</sub> entsprechend ihrem Anteil im C<sub>3</sub>S, also kongruent, in Lösung gehen. Da gelöstes SiO<sub>2</sub> die Kristallisation von Ca(OH)<sub>2</sub> behindert, bildet sich eine an CaO und SiO<sub>2</sub> übersättigte Lösung, die den weiteren C<sub>3</sub>S-Abbau hemmt und die Induktionsperiode einleitet. Das Ende der Induktionsperiode könnte neben den o.g. Ursachen auch auf einen Abbau erster

hydratationsbremsender Hydratationsprodukte oder auf die Zerstörung der Schutzschicht infolge osmotischer Vorgänge zurückzuführen sein.

In [Rod 88] geht man davon aus, dass sich die ersten Hydrate in der wasserreichen Umgebung mit relativ geringem pH-Wert als monomere Einheiten auf der  $C_3S$ -Oberfläche ausbilden und die Induktionsperiode einleiten. Unterhalb dieser Schicht direkt an der Oberfläche des unhydratisierten  $C_3S$  erhöhen sich der pH-Wert und die Gehalte an Calcium- und Silicium-Ionen im Verlauf der Induktionsperiode wesentlich schneller als außerhalb. Unter diesen Bedingungen können die C-S-H-Phasen im Inneren di- oder polymere Einheiten bilden, womit die Accelerationsperiode beginnt.

Nach [Ric 65] bilden sich die zu Beginn der Hydratation entstehenden kalkreichen C-S-H-Phasen als lange Fasern aus, während die im Verlauf der Hydratation folgenden kalkärmeren C-S-H-Phasen zunehmend tafelig kristallisieren. Neuere Untersuchungen mit dem Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM) zeigen, dass sich die C-S-H-Phasen als ineinander verwachsene oder verzahnte spitznadelige Kristalle ausbilden [Sta 98, Lip 00, VDZ 02]. Die C-S-H-Phasen sind größtenteils nanokristallin und röntgenamorph. In [Mas 92, Mel 89] wird auf fünf verschiedene im Verlauf der Hydratation entstehende C-S-H-Phasen verwiesen.

In [Jen 00, Ten 00] wird über die Bildung von zwei unterschiedlich dichten C-S-H-Arten berichtet. Im frühen Stadium der Hydratation bildet sich LD-C-S-H (Low Density), welches im wassergesättigten Zustand eine Dichte von rd.  $1,91 \text{ kg/dm}^3$  aufweist. Bei fortgeschrittener Hydratation entsteht, um die noch nicht vollständig reagierten Calciumsilicate herum, das HD-C-S-H (High Density) mit einer Dichte von rd.  $2,10 \text{ kg/dm}^3$ . Dagegen geht man in [Odl 00] von der Bildung eines C-S-H-Typs aus, der sich im Verlauf der Hydratation zunehmend verdichtet.

Unterschiede bestehen auch zwischen dem inneren und dem äußeren C-S-H [Rod 88, Rod 89]. Das innere C-S-H entsteht als dichte Masse an der Stelle des ursprünglichen  $C_3S$ -Korns. Das äußere C-S-H bildet Leisten oder Fasern und liegt neben Portlandit im wassergefüllten Porenraum vor. Es ist etwas calciumreicher als das innere C-S-H [Rod 89]. Weitere Unterscheidungen von C-S-H bezüglich der Wachstumsrichtung der Hydratationsprodukte bzw. der Grenzen zwischen innerem und äußerem C-S-H werden in [Jen 86] getroffen.

## **2.2 Hydratation von Portlandzement**

Portlandzement (CEM I) besteht entsprechend DIN EN 197-1 hauptsächlich aus Portlandzementklinker und darf höchstens 5 M.-% Nebenbestandteile enthalten. Die Schwankungsbreite der Phasenzusammensetzung von in Deutschland hergestellten Portlandzementklinkern ist in Tafel 2.2 aufgeführt [VDZ 02]. Bei der Zementherstellung wird dem Klinker Calciumsulfat in verschiedenen Formen,

z. B. Gips, Halbhydrat oder Anhydrit, zur Regelung des Erstarrungsverhaltens zugegeben.

Tafel 2.2: Phasenzusammensetzung von Portlandzementklinker [VDZ 02]

Klinkerphase	Kurzbezeichnung	Gehalt in M.-%
Tricalciumsilicat (Alit)	$C_3S$	45 bis 80
Dicalciumsilicat (Belit)	$C_2S$	0 bis 32
Tricalciumaluminat	$C_3A$	7 bis 15
Tetracalciumaluminat-ferrit	$C_4AF$ od. $C_2(A,F)$	4 bis 14
freies Calciumoxid	$CaO_{\text{frei}}$	0,1 bis 3
freies Magnesiumoxid (Periklas)	$MgO_{\text{frei}}$	0,5 bis 4,5

Man kann davon ausgehen, dass sowohl  $C_3S$  und  $\beta$ - $C_2S$  in Anwesenheit von  $C_3A$  und  $C_4AF$  im Zement in ähnlicher Weise hydratisieren wie als einzelne Klinkerphasen. Die Hydratation von  $C_3A$  wird durch die Silicatphasen nur gering verzögert, die von  $C_4AF$  anfangs etwas stärker verzögert und dann beschleunigt [Odl 82, Loc 89]. Der Verlauf der Hydratation von Portlandzement lässt sich analog zur Hydratation der Calciumsilicate in verschiedene Perioden einteilen (s. Bild 2.1 und Tafel 2.1), die nachfolgend einzeln beschrieben werden.

#### *Prä-Induktionsperiode*

Nach [Loc 76, Odl 79] reagiert in den ersten 5 Minuten nur rd. 1,5 M.-% des  $C_3A$  und etwa 1,0 bis 2,0 M.-% des  $C_3S$  mit dem Zugabewasser. Die jeweilige Menge ist um so größer, je feiner der Zement gemahlen und je höher die Temperatur ist. Unmittelbar nach der Wasserzugabe lösen sich die im Klinker enthaltenen Alkalisulfate und die zugesetzten Calciumsulfate. Die maximalen Konzentrationen von Calcium-, Sulfat-, Aluminium- und Silicium-Ionen werden bereits nach wenigen Minuten erreicht [Gun 83, Smo 84, Kel 98, Loc 00].

Ohne Sulfat hydratisiert  $C_3A$  entsprechend (Gl. 1) im Abschnitt 2.1.1 zu dünntafeligen hexagonalen Calciumaluminathydraten, die ein kartenhausähnliches, locker gepacktes Gefüge bilden. Sind die Abstände zwischen den einzelnen Partikeln gering, z. B. bei niedrigen Wasserzementwerten, können diese Abstände überbrückt werden, was zu schnellem Erstarren innerhalb weniger Minuten führen kann (s. Abschnitt 2.4). Ist ausreichend Sulfat in der Porenlösung vorhanden, entsteht anstelle von dünntafeligen, hexagonalen Calciumaluminathydraten kurzer, nadelförmig ausgebildeter, primärer Ettringit auf der Oberfläche der Calciumaluminat (s. Abschnitt 2.1.1). In [Sta 01] wurde bei der Hydratation von Portlandzement direkt nach der Wasserzugabe neben der Bildung von primärem Ettringit stets eine temporäre Syngenitbildung ( $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$ ) beobachtet.



In Abhängigkeit vom Alkaligehalt des Zements verlief die Bildung und Zersetzung des Syngenits zu sekundärem Gips und Kaliumsulfat mit unterschiedlicher Geschwindigkeit. Syngenit konnte bis zu maximal 10 Stunden im Gefüge nachgewiesen werden.

### Induktionsperiode

Auf die ersten Reaktionen der Calciumaluminat- und Calciumsilicate folgt eine rd. 1 bis 3 Stunden andauernde Induktionsperiode (s. Bild 2.1), in der kein weiterer Abbau der Klinkerphasen festgestellt wurde [Loc 76]. Der Zusatz von Sulfatträgern hat nach [Loc 76] keinen Einfluss auf den  $C_3A$ - und  $C_3S$ -Abbau in der Prä-Induktionsperiode sowie auf das Auftreten und die Dauer der Induktionsperiode. Bild 2.2 zeigt beispielhaft aus der Literatur entnommene Verläufe von Zusammensetzungen von Porenlösungen für zwei Portlandzemente in den ersten 24 Stunden [Pen 83, Gun 83, Smo 84].

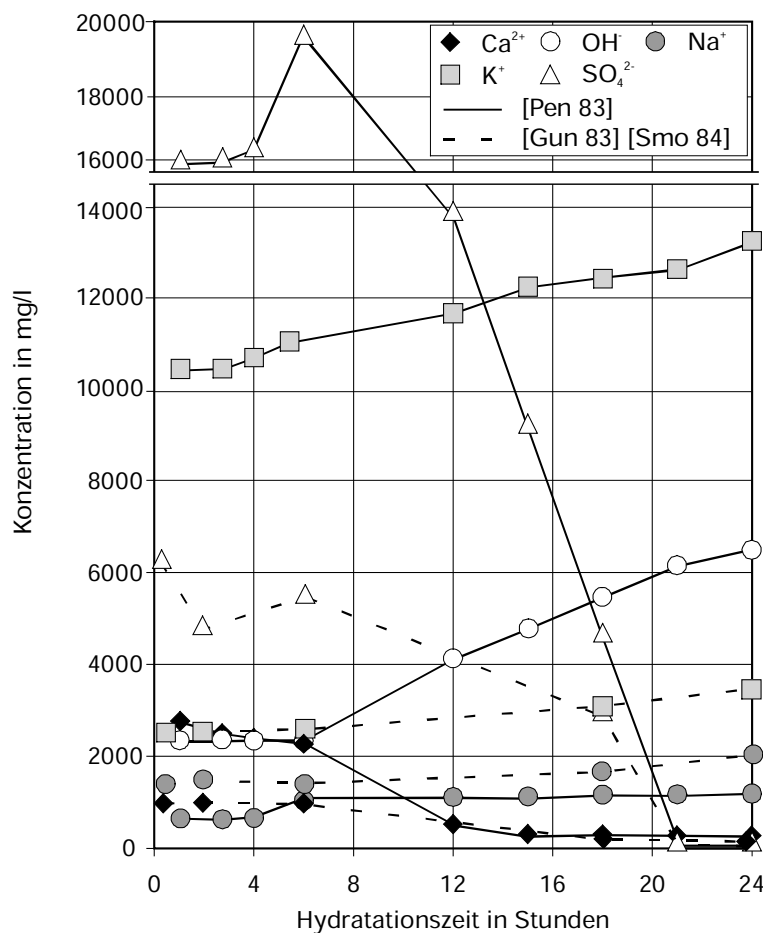


Bild 2.2: Zusammensetzungen der Porenlösungen für zwei Portlandzemente [Pen 83, Gun 83, Smo 84]

Bis auf geringe Veränderungen bei den Sulfat-Ionen verändern sich die Konzentrationen aller anderen Ionen in den Porenlösungen während der Induktionsperiode kaum (Bild 2.2). Sowohl in der Prä-Induktionsperiode als auch in der Induktionsperiode überschreitet die Konzentration der Calcium-Ionen deutlich

die Sättigungskonzentration von CH in Wasser, die rd. 680 mg  $\text{Ca}^{2+}$ /l beträgt. Das ist nach [Loc 76] nicht als CH-Übersättigung zu deuten, sondern auf den hohen Gehalt an Sulfat und den noch relativ geringen Gehalt an  $\text{OH}^-$ -Ionen in der Porenlösung zurückzuführen.

#### *Accelerationsperiode*

Wie aus Bild 2.1 ersichtlich, steigt nach der Induktionsperiode die Hydratationsrate wieder an (s. Abschnitte 2.1.1, 2.1.2). Das Calciumsulfat ist nahezu vollständig in Lösung gegangen und  $\text{C}_3\text{A}$  bzw.  $\text{C}_4\text{AF}$  bilden unter Verbrauch von Calcium und Sulfat Ettringit. Der weitere Abbau des  $\text{C}_3\text{A}$  wird durch Calciumsulfat nicht beeinflusst [Loc 76]. Im Vergleich zur Hydratation von reinem  $\text{C}_3\text{S}$  läuft die  $\text{C}_3\text{S}$ -Hydratation in Anwesenheit von Calciumsulfat nach der Induktionsperiode wesentlich schneller ab [Loc 76]. Das führt [Han 60] u. a. auf die durch das Calciumsulfat verringerte Hydroxidionen-Konzentration in der Porenlösung zurück. In der Porenlösung nimmt aufgrund der Hydratation der Calciumsilicate die Konzentration an  $\text{OH}^-$ -Ionen zu und aufgrund der fortschreitenden Ettringitbildung die Sulfat-Ionen-Konzentration ab. Die Sulfat-Ionen werden durch  $\text{OH}^-$ -Ionen ersetzt und der pH-Wert steigt. Infolgedessen sinkt die Calcium-Ionen-Konzentration im weiteren Hydratationsverlauf deutlich ab [Lon 73, Loc 76].

#### *Post-Accelerationsperiode*

In dieser Hydratationsperiode nimmt die Hydratationsrate wieder allmählich ab und die Hydratationsreaktionen laufen langsam, überwiegend über Diffusionsprozesse gesteuert, ab.  $\text{C}_3\text{S}$  und  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  hydratisieren kontinuierlich unter Abspaltung von CH zu C-S-H (s. Abschnitt 2.1.2). Reicht der Sulfatgehalt in der Lösung für die Bildung von Ettringit nicht mehr aus, bildet sich Monosulfat (s. Abschnitt 2.1.1). Wie die Verläufe in Bild 2.2 zeigen, nehmen die Konzentrationen der Sulfat- und Calcium-Ionen weiter ab und die der Natrium-, Kalium- und  $\text{OH}^-$ -Ionen steigen allmählich an. Dementsprechend erhöht sich der pH-Wert. Nach längerer Hydratationsdauer enthält die Porenlösung überwiegend gelöste Alkalihydroxide, die einen pH-Wert von bis zu pH = 14 bewirken können.

### **2.3 Wasserbindung und Gefügebau**

Die bei der Zementhydratation entstehenden Hydratationsprodukte dringen in den wassergefüllten Porenraum zwischen den Partikeln vor. Die Größe der Hydratationsprodukte liegt i. d. R. im Nanometerbereich. Deshalb werden sie im Allgemeinen als Zementgel bezeichnet. Ausreichend Wasser vorausgesetzt kommt die Hydratation erst zum Stillstand, wenn die wassergefüllten Zwischenräume ganz ausgefüllt sind oder der gesamte Zement hydratisiert ist. Bei einem Wasserzementwert von rd. 0,40 reicht bei vollständiger Hydratation die Menge des Gels gerade aus, um den Platz der ursprünglichen Zementkörner sowie des ursprünglich mit Wasser gefüllten Zwischenraums vollständig zu füllen. Dabei ist der Zementstein nicht porenfrei. Nach vollständiger Hydratation, die unter Laborbedingungen je nach Korngröße Tage bis Monate dauern kann, nimmt

das Zementgel, einschließlich der darin enthaltenen 25 bis 30 Vol.-% Gelporen, einen etwas mehr als doppelt so großen Raum ein wie das ursprüngliche Zementkorn. Die Porosität des Gels ist weitgehend unabhängig vom Wasserzementwert. Der mittlere Durchmesser von Gelporen beträgt nur wenige Nanometer. Nach Ablauf der Hydratation sind ca. 25 bis 28 M.-% Wasser chemisch in den Hydratationsprodukten gebunden. Der Rest von 12 bis 15 M.-% Wasser ist physikalisch in den Gelporen enthalten und für eine vollständige Hydratation nötig. Bezogen auf das Volumen des Zements plus des bei vollständiger Hydratation in den Hydraten gebundenen Wasseranteils ist das Volumen der Hydratationsprodukte um ca. 6 cm<sup>3</sup> je 100 g Zement geringer, weil das in den Hydratationsprodukten sogenannte chemisch gebundene Wasser weniger Raum einnimmt als „freies“ Wasser [VDZ 02]. Diese Volumenverminderung wird i. d. R. als „chemisches Schwinden“ bezeichnet. Die dabei entstehenden Poren werden mit zu den Gelporen gezählt.

Bei Wasserzementwerten unter 0,40 verbleiben noch Reste von unhydratisiertem Zement in der Mitte der Zementkörner zurück. Andererseits verbleiben bei Wasserzementwerten über 0,40 auch nach vollständiger Hydratation noch Teile des ursprünglich mit Wasser gefüllten Zwischenraums in Form von Kapillarporen [VDZ 02]. Kapillarporen sind im Durchschnitt 1000-mal größer als die Gelporen und ihr Wassergehalt steht in direkter Abhängigkeit zu den Umgebungsbedingungen. Die Desorption bzw. Adsorption von Wasser in den Kapillarporen bei abnehmender bzw. zunehmender Umgebungsfeuchte führt zum unvermeidbaren mit zunehmenden Zyklen abnehmenden Schwinden bzw. Quellen des Zementsteins. In Tafel 2.3 sind die Porenarten und -größen, die im Zementstein vorkommen können, zusammengestellt.

Tafel 2.3: Porenarten im Zementstein [Set 85, Hew 88, Sta 98, Boo 01]

Porenart	Porenradien
Gelporen, Schrumpfporen	< 0,01 µm bzw. < 0,03 µm
Kapillarporen	0,01 bzw. 0,03 µm bis 100 µm
Luftporen	1 bzw. 5 µm bis 1000 µm
Verdichtungsporen	> 1000 µm

Bei der Bestimmung des Wassergehalts von Zementstein ist eine klare Trennung zwischen dem chemisch gebundenen Wasser, dem physikalisch gebundenem Wasser in den Gelporen und dem Kapillarwasser nicht möglich. So befindet sich z. B. ein Teil des physikalisch gebundenen Gelwassers in so feinen Poren, dass zu seiner Austreibung Temperaturen erforderlich sind, bei denen sich bereits chemisch gebundenes Hydratwasser aus verschiedenen Hydratationsprodukten entfernen lässt. Andererseits ist ein Teil des zum Feststoff gehörenden chemisch gebundenen Wassers in den Calciumsilicathydraten nur sehr schwach gebunden und lässt sich sehr leicht austreiben [VDZ 02]. Eine gebräuchliche Konvention stellt die Unterscheidung zwischen dem „verdampfba-

ren“ und dem „nicht verdampfbaren“ Wasser dar [Pow 46]. Bei dem verdampfbaren Wasser, das sich im Trockenschrank bei 105 °C oder durch Trocknung im Vakuum austreiben lässt, handelt es sich hauptsächlich um Kapillar- und Teile des Gelwassers. Der nicht verdampfbare Wasseranteil, der erst durch weiteres Glühen bis rd. 1000 °C bestimmt wird, ist vorwiegend chemisch gebunden und beträgt bei vollständig hydratisiertem Portlandzement rd. 25 M.-% [VDZ 02].

## 2.4 Erstarren und Erhärten von Portlandzement

Im Verlauf der Hydratation entsteht aus der wässrigen Suspension „Zementleim“ infolge der Bildung von Hydratationsprodukten, die die wassergefüllten Räume zwischen den Feststoffpartikeln ausfüllen, fester „Zementstein“ [Wis 81]. Dieser Übergang erfolgt nicht plötzlich, sondern umfasst verschiedene Stadien, die im Bild 2.3 dargestellt sind.

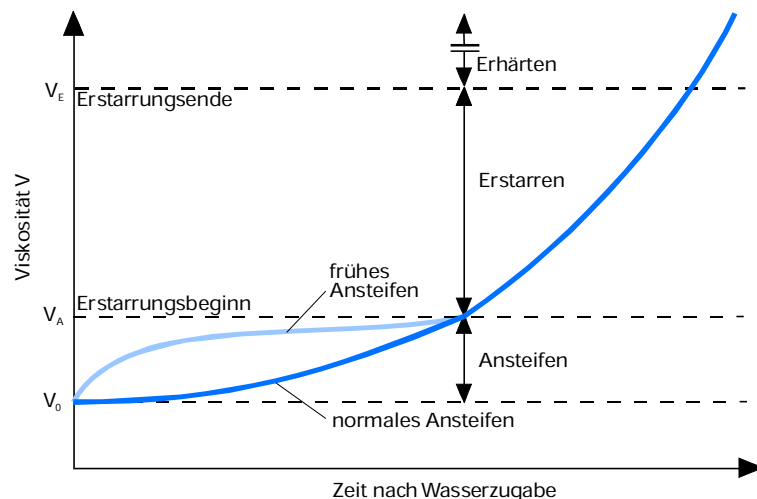


Bild 2.3: Definition von Ansteifen, Erstarren und Erhärten von Zement und Beton [Wis 81]

Die ersten Viskositäts erhöhungen werden als Ansteifen bezeichnet. Erreicht das Ansteifen des Zementleims ein bestimmtes Maß, so spricht man von dem Erstarrensbeginn. Die zeitlich anschließende weitere Verfestigung gilt als Erstarren, die danach fortschreitende Verfestigung als Erhärten. Der Verlauf des Ansteifens, Erstarrens und Erhärtens ist in erster Linie von der Größe der wassergefüllten Zwischenräume, d. h. vom Wasserzementwert, abhängig. Der sogenannte Erstarrensbeginn von Zement wird entsprechend DIN EN 196-3 geprüft. Dabei wird zunächst ein Zementleim mit einer definierten Ausgangsviskosität ( $V_0$ ), die als „Normsteife“ bezeichnet wird, hergestellt. Die dafür erforderliche Wassermenge liegt im Regelfall zwischen 23 und 30 M.-%, bezogen auf den Zement, und ist stark von der Mahlfineinheit des Zements abhängig. Die „Normsteife“ ( $V_0$ ), die als Erstarrensbeginn festgelegte Viskosität ( $V_A$ ) und die

als Erstarrungsende definierte Viskosität ( $V_E$ ) werden mit dem Nadelgerät nach L. J. Vicat geprüft (s. Abschnitt 4.2.15, Bild 4.5). Die „Normsteife“ des Leims ist erreicht, wenn der Tauchstab ( $\varnothing$  10 mm, 300 g) rd. 33 bis 35 mm in den Zementleim eindringt. Der Zeitpunkt, an dem die Vicat-Nadel ( $\varnothing$  1,13 mm, 300 g) nur noch bis zu einer Tiefe von 35 bis 37 mm in den Leim eindringt, gilt als Erstarrungsbeginn. Dringt die Nadel nur noch 0,5 mm in die Rückseite des erstarrten Leims ein, ist das Erstarrungsende erreicht.

Leime aus gemahlenem Portlandzementklinker ohne und mit Zusatz von Calciumsulfat unterscheiden sich wesentlich in ihrem Erstarrungsverhalten. Leime mit „Normsteife“, die kein Sulfat enthalten, erstarren im Allgemeinen schon nach wenigen Minuten. Das ist auf die, während der Hydratation von  $C_3A$  relativ schnell entstehenden, großen dünntafeligen Calciumaluminathydrate, z. B.  $C_4AH_{13}$ , zurückzuführen, die bei niedrigen Wasserzementwerten die Abstände zwischen den Klinkerpartikeln leicht überbrücken können (s. Abschnitt 2.1.1). Sulfathaltige Leime gleicher Zusammensetzung erstarren dagegen erst nach einigen Stunden. Durch die Anwesenheit von gelöstem Sulfat entsteht anstelle von dünntafeligen, hexagonalen Calciumaluminathydraten kurzer und nadelförmig ausgebildeter primärer Ettringit auf der Oberfläche der Calciumaluminate (s. Abschnitt 2.1.1). Die Zwischenräume zwischen den Zementpartikeln werden durch diesen dünnen feinkörnigen Belag nicht überbrückt, so dass deren Beweglichkeit und infolgedessen die Konsistenz des Zementleims nicht oder nur in begrenztem Maß beeinträchtigt wird.

Um Mörtel und Betone verarbeiten zu können, sind für den Erstarrungsbeginn von Zement in der Zementnorm DIN EN 197-1 je nach Zementfestigkeitsklasse mindestens 45 bis 75 Minuten vorgegeben. Deshalb wird beim Mahlen von Portlandzementklinker je nach Zementart und -festigkeitsklasse bis zu 4,5 M.-%  $SO_3$  in der Regel über ein Gips-Anhydrit-Gemisch zugegeben. Da einem Teil des Gipses infolge höherer Temperaturen beim Mahlen Wasser entzogen wird, liegt neben Anhydrit und Gips auch Halbhydrat vor.

Viele Untersuchungen in [Loc 80] haben gezeigt, dass sich die maximale Erstarrungsverzögerung dann ergibt, wenn die in der Prä-Induktionsperiode in Lösung gehenden Anteile an Calciumaluminat vollständig als Ettringit gebunden werden. Dafür muss die in der Porenlösung befindliche Sulfatmenge durch Variation der Löslichkeit und Lösungsgeschwindigkeit der einzelnen Sulfatträger auf die chemisch-mineralogische Zusammensetzung des Klinkers und besonders auf die Menge und Reaktivität des  $C_3A$  abgestimmt werden. Ist das Sulfatangebot zu gering, so bilden sich neben Ettringit auch hexagonale Calciumaluminathydrate und Monosulfat. Ist es zu groß, entsteht neben Ettringit sekundärer Gips. Die Kristalle der Calciumaluminathydrate, des Monosulfats und des Sekundärgipses können die Zwischenräume zwischen den Partikeln überbrücken und ein schnelles Erstarren hervorrufen [Loc 76, Loc 80, Loc 82, Loc 83]. Die Optimierung des Sulfatangebots gehört zum Stand der Kenntnis bei der

heutigen Zementproduktion. Sie kann jedoch durch Betonzusatzmittel, je nach deren Stoffart und -menge sowie durch die Zementzusammensetzung, Temperatur usw. beeinflusst werden [Wis 81, Ric 82, Wie 90].

Das Erstarren von sulfatoptimiertem Portlandzement nach DIN EN 196-3 wird nach Untersuchungen von [Loc 73, Loc 74, Loc 76, Loc 80, Loc 82, Loc 83, Wis 81] auf die Rekristallisation von Ettringit in der Induktionsperiode zurückgeführt, bei der sich die kleinen und infolgedessen weniger stabilen Ettringite auflösen und die großen weiter wachsen. In [Ben 78, Ska 80, Uch 85, Che 92] geht man davon aus, dass erst die Bildung von C-S-H-Phasen zum Erstarren des Zementleims führt. Nach [Hay 57, Loc 00] ist das nach DIN EN 196-3 mit dem Vicat-Gerät bestimmte Erstarren nicht nur auf die Bildung von Feststoffbrücken aus Ettringit oder C-S-H zwischen den Partikeln zurückzuführen, sondern beruht hauptsächlich auf "Kapillarkräften", die mit der infolge der Hydratation wachsenden spezifischen Oberfläche der Hydratationsprodukte zunehmen. Dazu wurden in [Hay 57] Vicat-Körper unmittelbar nach dem Erstarrungsende in Alkohol gelegt. Diese zerfielen nachdem der Alkohol dem Vicat-Körper das Wasser entzogen hatte. Nach Trocknung und erneutem Anmischen mit Wasser erstarrte der Zementleim genauso wie vor dem Einlegen in Alkohol. Demnach ist das Erstarren von Zementleim ein rein physikalischer Prozeß der Wasseradsorption an Hydratationsprodukten, während das Erhärten im Wesentlichen auf der Bildung von Feststoffbrücken und dem Ausfüllen der Hohlräume zwischen den Partikeln mit C-S-H beruht.

Die in Erstarrungsprüfungen nach DIN EN 196-3 an Zementleim ermittelten Werte für Erstarrungsbeginn und Erstarrungsende stellen nur einen Vergleichsmaßstab für unterschiedliche Zemente dar. Sie können nicht ohne weiteres auf die Praxis übertragen werden, da das Erstarren von Mörtel oder Beton von zahlreichen weiteren Einflüssen, wie z. B. vom Wasserzementwert und von der Frischbetontemperatur, abhängt. Vereinfacht ausgedrückt ist die Erstarrungsprüfung nach DIN EN 196-3 eine Festigkeitsprüfung mit einer Belastung von rd. 3 N/mm<sup>2</sup>.

Um den Einfluss von Zusatzmitteln auf das Erstarren von Mörteln und Betonen in der Praxis besser abschätzen zu können, fordert DIN EN 934-2 für Erstarrungsbeschleuniger und Verzögerer u. a. Erstarrungsprüfungen. Diese werden an nach DIN EN 480-1 zusammengesetzten Mörteln mit praxisüblichem Wasserzementwert und gleicher Konsistenz durchgeführt. Die Prüfung erfolgt nach DIN EN 480-2 mit einem modifizierten Vicat-Gerät, bei dem das Fallgewicht von rd. 300 g auf rd. 1000 g erhöht wurde (s. Abschnitt 4.2.15, Bild 4.4). Im Vergleich zu Leimen mit Normsteife tritt bei diesen Prüfbedingungen, aufgrund der größeren einwirkenden Kraft von rd. 10 N/mm<sup>2</sup> und der durch den höheren Wasserzementwert bedingten größeren Partikelabstände, der Erstarrungsbeginn deutlich später ein. Die für dieses Prüfverfahren als Erstarrungsbeginn definierte Mörtelviskosität, wird im Wesentlichen erst durch die Ausbildung stabiler

Feststoffbrücken aus C-S-H-Phasen und deshalb i. d. R. später als bei Leimprüfungen nach DIN EN 196-3 erreicht. In DIN EN 480-2 ist der Zeitpunkt an dem die Vicat-Nadel ( $\varnothing$  1,13 mm, 1000 g) nur noch bis zu einer Tiefe von rd. 36 mm in den Mörtel eindringt als Erstarrungsbeginn des Mörtels definiert (s. Abschnitt 4.2.15). Dringt die Nadel nur noch 2,5 mm in die Rückseite des erstarrten Mörtels ein, ist das Erstarrungsende erreicht und der Mörtel erhärtet.

Im weiteren Erhärtungsverlauf weisen sulfatoptimierte Zemente im Vergleich zu Klinkern ohne Sulfatzugabe meist deutlich höhere Druckfestigkeiten auf [Ler 46, Kuh 58, VDZ 93], was vermutlich auf die durch Calciumsulfat beschleunigte  $C_3S$ -Hydratation zurückzuführen ist (s. Abschnitt 2.2, *Accelerationsperiode*).

## **2.5 Verzögerer**

Für viele Anwendungsbereiche in der Betontechnologie sind Verzögerer unverzichtbar. Sie können die Verarbeitbarkeit des Betons um mehrere Stunden verlängern, indem sie das Erstarren und die Anfangserhärtung des Zements verzögern. Verzögernde Zusatzmittel werden in erster Linie beim Betonieren bei hohen Umgebungstemperaturen eingesetzt. Durch Verzögerer kann hier, anstelle aufwendiger Maßnahmen zur Kühlung, die erstarrungs- und erhärtungsbeschleunigende Wirkung höherer Umgebungstemperaturen sehr wirtschaftlich ausgeglichen werden. Des weiteren ermöglicht eine abgestufte Verzögerung einzelner Betonierlagen beim Betonieren von massigen Bauteilen die Vermeidung von Arbeitsfugen, eine gleichmäßigere Festigkeitsentwicklung sowie eine über einen größeren Zeitraum verteilte Hydratationswärmeentwicklung. Dadurch kann das Auftreten großer Temperaturspannungen im Beton verhindert und die Gefahr einer groben Rissbildung deutlich verringert werden.

Die meisten Verzögerer weisen gleichzeitig eine verflüssigende Wirkung auf. Da sie frühzeitig in die Hydratationsreaktionen des Zements mit dem Zugabewasser eingreifen, können sie das bei der Zementherstellung optimierte Erstarrungs- und Erhärtungsverhalten je nach Art des Wirkstoffs, der Zugabemenge, dem Zugabezeitpunkt und den Umgebungsbedingungen bei der Betonherstellung mehr oder weniger stark verändern. Beim Einsatz von Verzögerern kann ein Umschlagen, d. h. Beschleunigung des Erstarrens sowie ein vergrößertes Schwinden, auftreten [Goe 67, Sei 69, Lie 73, Mey 79, Lew 83, Ric 83, Joh 87, Ram 95, Sta 98a, Mue 99]. Außerdem können sie trotz Frühansteifens eine große Spreizung zwischen Beginn und Ende des Erstarrens sowie eine ausgeprägte Verzögerung der Anfangserhärtung des Betons auslösen. In solchen Fällen müssen gegebenenfalls besondere Maßnahmen für die Nachbehandlung und gegen Rissbildung infolge Trocknung ergriffen werden. Die Zugabemenge des Verzögerers muss unbedingt auf die für die Verzögerung erforderliche Menge beschränkt werden. DIN 1045-3 verweist bei Betonen, deren Verarbeitbarkeitszeit um mindestens 3 Stunden verlängert wurde, auf die „DAfStb-Richtlinie für Beton mit verlängerter Verarbeitbarkeitszeit“. Darin sind Anforderungen an die Herstellung und Verarbeitung verzögerter Betone festgeschrieben. Regelungen

für die Nachbehandlung verzögerter Betone enthält DIN 1045-3, die vorschreibt, dass bei Betonen mit einer Verarbeitbarkeitszeit über 5 Stunden die Nachbehandlung angemessen zu verlängern ist.

Als Grundstoffe für Verzögerer können eine Vielzahl anorganischer und organischer Substanzen dienen [Viv 60], die im Folgenden näher erläutert werden.

### **2.5.1 Anorganische Verzögerer**

Wie zahlreiche Untersuchungen zeigten, führen Borate, Phosphate, Arsenate, Fluorsilicate sowie Verbindungen mit den Kationen Zink, Blei, Kupfer, Zinn und Cadmium zu einer Verzögerung der Zementhydratation [For 30, Kue 61, Sei 69, Lie 73, You 77]. In Deutschland gebräuchliche anorganische Verzögerer werden auf Basis von Tetrakaliumpyrophosphat, Natriumtripolyphosphat und Natriumhexametaphosphat hergestellt [Deu 99, Mue 99]. Nach [Lie 73] wirkt primäres Calciumphosphat stets weniger verzögernd als entsprechende Alkalisalze. Am stärksten verzögern die Pyrophosphate. Insgesamt betrachtet verzögern die Phosphate die Hydratation der Calciumaluminat- und -silicate, indem an der Oberfläche der Klinkerkörner schwer lösliches Calciumphosphat gebildet wird. Ebenso bilden Schwermetallsalze schwer lösliche Verbindungen auf der Klinkeroberfläche, die den weiteren Wasserzutritt, Ionenaustausch und somit die weitere Hydratation behindern [Tas 79, Tho 81, Arl 82].

### **2.5.2 Organische Verzögerer**

Die in Deutschland am häufigsten verwendeten Rohstoffe für organische Verzögerer sind Saccharose, Gluconate, Ligninsulfonate und Hydroxycarbonsäuren wie z. B. Wein- oder Citronensäure. Im Folgenden sind die in der Literatur angegebenen Wirkungen für Saccharose, Glucose und Ligninsulfonat auf die Hydratation einzelner Klinkerphasen und des Zements sowie die dazu vorgeschlagenen Wirkungsmechanismen zusammengefasst.

Bei der Hydratation von  $C_3A$  in Anwesenheit von Sacchariden werden besonders die hexagonalen Calciumaluminathydrate, z. B.  $C_2AH_8$  und  $C_4AH_{13}$ , stabilisiert und deren Umwandlung zum  $C_3AH_6$  (Hydrogranat) zeitlich stark verzögert (s. Abschnitt 2.1.1) [Dau 68, You 68, Mil 76, Mil 77, Ser 80, Mon 83]. Während die Zugabe von 1,0 M.-% Saccharose die  $C_3A$ -Hydratation sehr stark verzögert [Dau 68, You 68, Mil 77], können geringere Zugabemengen die Hydratation beschleunigen [Dau 68]. Glucose verzögert die  $C_3A$ -Hydratation nur gering. Dagegen wirken die im alkalischen Milieu beständigeren Glucose-Derivate wesentlich stärker verzögernd [Mil 77].

Die verzögernde Wirkung zuckerartiger Stoffe auf die Hydratation von  $C_3A$  wird auf die Bildung relativ dichter Schichten aus hexagonalen Calciumaluminathydraten zurückgeführt [Dau 68, You 68, You 70]. Die Einlagerung organi-



scher Bestandteile in die Zwischenschichten der hexagonalen Calciumaluminathydrate könnte ein Grund für die höhere Stabilität dieser Phasen in Anwesenheit von Saccharose sein [Dos 67, You 70, Mil 76, Mil 77]. Mit der Einlagerung organischer Bestandteile war stets eine Volumenvergrößerung verbunden [Dos 67, Mil 76].

Bei Saccharose wirkt sich der Zugabezeitpunkt stark auf die Hydratation von  $C_3A$  aus. Während die direkte Zugabe von Saccharose mit dem Zugabewasser meist zur Beschleunigung der  $C_3A$ -Hydratation führt, hat die Zugabe von Saccharose einige Minuten nach dem Anmischen stets eine stark verzögernde Wirkung. In Anwesenheit von Calciumsulfat bildet sich bei direkter Zugabe der Saccharose anfangs verstärkt Ettringit aus der Porenlösung. Dieser Ettringit ist sehr feinnadelig [Lie 72, Lip 00, AiF 01, Ric 02a]. Im Vergleich zum  $C_3A$  wird die Hydratation der Calciumsilicate generell schon bei geringen Zugaben sehr stark verzögert.

Für die verzögernde Wirkung zuckerartiger Stoffe auf die Hydratation von  $C_3S$  bzw. Zement werden in der Literatur sehr viele Mechanismen angegeben. In [Han 60] geht man davon aus, dass zuckerartige Stoffe über die Hydroxyl-Gruppen auf der Zementoberfläche adsorbiert werden und dadurch die Adsorption von  $H_3O^+$ -Ionen und somit die Hydratation verzögert wird. Andere Forscher sehen die  $\alpha$ -hydroxyl-carbonyl-Gruppe, die in den meisten reduzierenden Zuckern enthalten ist oder beim Abbau von Zucker im alkalischen Milieu entstehen kann, als wirksame funktionelle Gruppe, die an der Zementoberfläche adsorbiert wird [Viv 60, You 68, Bru 66]. Nicht reduzierende Zucker, z. B. Saccharose, verzögern die Zementhydratation stärker als reduzierende Zucker, z. B. Glucose. Dabei sind nicht reduzierende Zucker in der Porenlösung stabil und binden weniger Calcium-Ionen als instabile reduzierende Zucker. Weiterhin wird über die Bildung von Calcium-Saccharose-Komplexen bei reduzierenden Zuckern und von Calcium-Halbsalzen bei nicht reduzierenden Zuckern berichtet. Die entstandenen Saccharose-Komplexe bzw. Halbsalze heften sich an die Calciumhydroxid-Keime sowie die ersten C-S-H-Phasen und behindern das weitere Wachstum [Tho 83, Luk 00].

Nach Untersuchungen in [Urr 87] kann Saccharose im alkalischen Milieu bis zu zwei Protonen abspalten und Komplexe mit verschiedenen Ionen, z. B. mit Calcium, bilden. Die Bildung von Calciumhydroxid-Saccharose-Komplexen verursacht bei Anwesenheit von Sulfat neben der Verstärkung der Ettringitbildung eine Verschiebung dieser von der Aluminatoberfläche in die Porenlösung. Das kann bei Zugabe der Saccharose im Zugabewasser zu schnellem Ansteifen führen. Bei nachträglicher Zugabe der Saccharose verstärken die Calciumhydroxid-Saccharose-Komplexe die verzögernde Wirkung der bereits auf den Aluminatoberflächen gebildeten Ettringithülle. Die Hydratation von  $C_3S$  wird vermutlich durch Adsorption dieser Komplexe auf der  $C_3S$ -Oberfläche verzögert [Urr 87]. In [Lie 72] führte die direkte Zugabe von 0,30 M.-% Saccharose bei Portlandzement

infolge verstärkter Ettringitbildung zu schnellem Erstarren. Zugabemengen über 0,50 M.-% führten sogar zu Treibrißen in Mörtelprismen. In [Wan 97] wurde bei Zugaben über 0,1 M.-% Saccharose die Bildung eines  $C_3A \cdot CH \cdot H_{31}$  –Komplexes beobachtet, der das schnelle Erstarren herbeiführte.

Untersuchungen in [Cha 67, Mil 76, Mil 79, Rek 99] ergaben, dass reines Ligninsulfonat die Hydratation von  $C_3A$  und  $C_3S$  nur gering verzögert und nicht zu einer Stabilisierung der hexagonalen C-A-H führt. Die starke Verzögerung der Zementhydratation durch die meisten handelsüblichen Ligninsulfonate wurde auf die Wirkung darin enthaltener zuckerartiger Verunreinigungen zurückgeführt. Untersuchungen in [Ram 78] ergaben dagegen, dass reines Ligninsulfonat die Hydratation von  $C_3A$  und  $C_3S$  genauso verzögerte wie mit Zucker verunreinigte handelsübliche Ligninsulfonate. Dabei wurde bei der Hydratation von  $C_3A$  die Umwandlung der hexagonalen C-A-H in die kubische Form stark verzögert.

Von besonderer Bedeutung für die Wirkung verschiedener organischer Verbindungen auf die Hydratation von Klinker und Zement sind die Anzahl und Art ihrer funktionellen Gruppen [Han 52, Viv 60, Dau 68]. In [Dau 68] wurde festgestellt, dass wasserlösliche organische Stoffe, die Hydroxyl-(OH-), Carboxyl (COOH-) oder Carbonylgruppen (-CHO) enthielten, in Abhängigkeit von der Konzentration die Hydratation von  $C_3A$  sowohl beschleunigen als auch verzögern können. Stoffe mit Carboxylgruppen (Carbonsäuren) tendierten zu einer Beschleunigung der Hydratation von  $C_3A$ , während Stoffe, die hauptsächlich Carbonylgruppen enthielten, die Hydratation verzögerten.

In [You 72] werden anhand einer Literaturlauswertung folgende allgemeine Wirkungsmechanismen für wasserlösliche organische Verzögerer vorgeschlagen:

- Adsorption des Verzögerers an der Oberfläche der Zementpartikel, Bildung einer Schutzhülle aus modifizierten Hydratationsprodukten, welche die weitere Hydrolyse bremst
- Bildung von Calciumkomplexen in der Porenlösung und Behinderung der Keimbildung
- Adsorption des Verzögerers an Calciumhydroxid-Keimen und Behinderung des weiteren Kristallwachstums
- Bildung von schwer löslichen Niederschlägen, welche die weitere Hydrolyse bremsen

Nach [Bla 63] werden verzögernd wirkende organische Zusatzmittel, wie z. B. Salicylsäure und Ligninsulfonat, hauptsächlich an den ersten Hydratationsprodukten der Calciumaluminat adsorbiert. Dagegen geht man in [Dia 71] davon aus, dass z. B. Salicylsäure nicht adsorbiert wird, sondern vielmehr einen amorphen Niederschlag auf der Aluminatoberfläche bildet. Weitere Untersuchungen zur Sorption von organischen Stoffen an Zement und Calciumhydro-

xid in [Ban 86] ergaben keine Korrelation zwischen den an unhydratisiertem Zement sorbierten Wirkstoffmengen und der Verzögererwirkung. Dagegen zeigte sich eine Korrelation zwischen der Sorption an bereits vorhydratisiertem Zement und der Verzögerungswirkung. Des weiteren wurde eine Korrelation zwischen der an Calciumhydroxid sorbierten Wirkstoffmenge und der Verzögererwirkung festgestellt, die mit der sorbierten Wirkstoffmenge anstieg. Daraus ergab sich die Schlussfolgerung, dass die verzögernde Wirkung organischer Substanzen vermutlich auf die Sorption an bereits gebildete erste Hydratationsprodukte und nicht auf die direkte Sorption an der Zementoberfläche zurückzuführen ist.

Der Einfluss zwischen einer direkten und nachträglichen Zugabe von Verzögerern auf Basis von Calciumligninsulfonat und Hydroxycarbonsäuren auf den Sulfat- und Zusatzmittelgehalt der Porenlösung sowie auf die Konsistenz von Frischbeton wurde in [Dod 64] untersucht. Die Zugabe des Verzögerers 2 Minuten nach der Wasserzugabe führte stets zu einer stärkeren Verzögerungswirkung und zu weicherem Betonkonsistenzen. Dabei wurde weniger Verzögerer an den Zementpartikeln adsorbiert als bei der Zugabe im Zugabewasser. Der Sulfatgehalt der Porenlösungen war bei der nachträglichen Zugabe der Verzögerer geringer als bei der Zugabe im Zugabewasser aber in beiden Fällen deutlich höher als in den unverzögerten Betonen. Auch in [Goe 67, Ric 02, Ric 02a] enthielten Porenlösungen von mit Verzögerern auf Basis von Hydroxycarbonsäuren verzögerten Leimen bzw. Mörtel stets höhere Sulfatgehalte als die Porenlösungen der entsprechenden unverzögerten Systeme. In [Dod 64] geht man davon aus, dass bei einer Zugabe des Verzögerers im Zugabewasser große Mengen des Verzögerers an den sich schnell bildenden Aluminathydraten unspezifisch adsorbiert werden, da zu diesem sehr frühen Zeitpunkt noch nicht genug gelöstes Sulfat vorliegt, um Ettringit zu bilden. Der restliche noch in Lösung befindliche Teil des Verzögerers reicht dann nicht mehr aus, um z. B. die Hydratation der Silicatphasen ausreichend zu verzögern. Bei der nachträglichen Zugabe kann sich bis zur Zugabe des Verzögerers eine Ettringit-Schicht auf den Aluminatoberflächen bilden. Diese Schicht bremst die weitere Hydratation der Aluminatphasen. Wird der Verzögerer nach dieser Anfangsreaktion zugegeben, stehen wesentlich größere Mengen zur Verzögerung bereit.

## **2.6    *Langzeitverzögerer***

### **2.6.1    *Anwendungsgebiete***

Im Rahmen der Abfallvermeidung ist es in nahezu allen Transport- und Fertigteilwerken Stand der Technik anfallende Restwasser- und Restbetonmengen aufzubereiten (s. Bild 2.4, Verfahren 1) und den Feststoffanteil des ausgewaschenen Restbetons sowie das Restwasser mit den enthaltenen mehlfeinen Stoffen als Betonausgangsstoffe wieder zu verwenden.

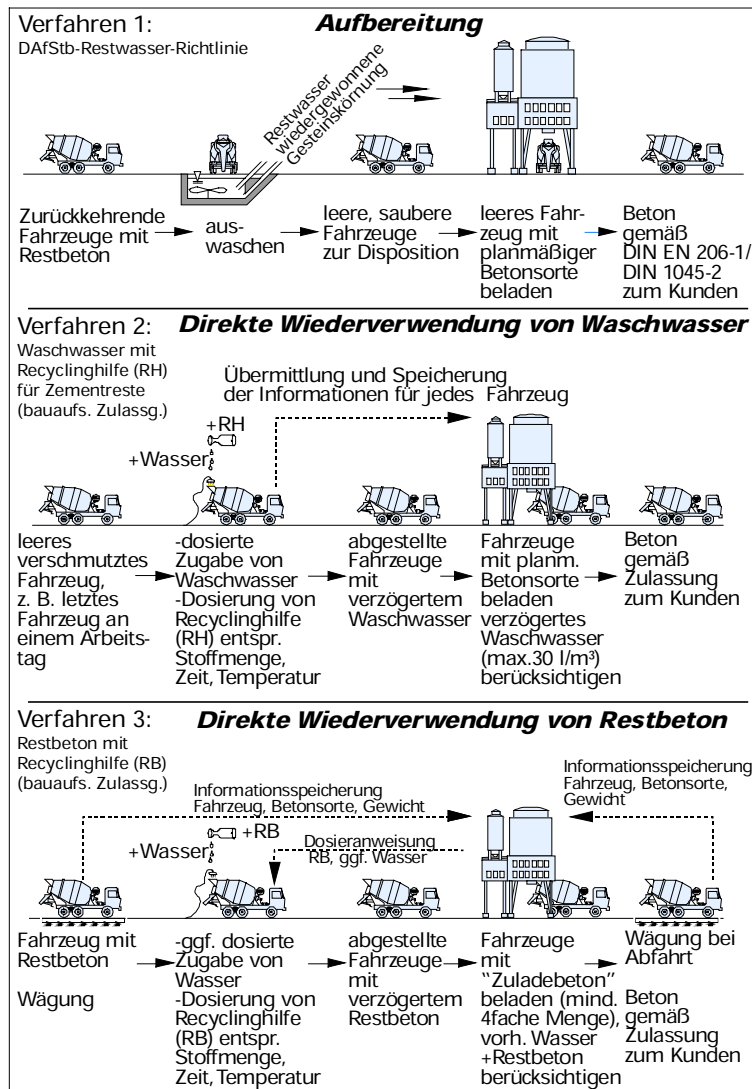


Bild 2.4: Verfahren zur Aufbereitung und Wiederverwendung von Waschwasser und Restbeton

Langzeitverzögerer sind organische Verzögerer, die aufgrund ihrer Zusammensetzung die Hydratation von Zement sehr stark, d. h. über mehrere Tage, hemmen können. Dadurch ermöglichen sie eine direkte Wiederverwendung von Waschwasser (s. Bild 2.4, Verfahren 2) bzw. Restbeton (s. Bild 2.4, Verfahren 3). Beim Einsatz als Recyclinghilfen für Waschwasser (RH) bzw. Restbeton (RB) erleichtern sie die Reinigung von Fahrmischern sowie Betonmischern und ermöglichen die Wiederverwendung des Waschwassers bzw. des Restbetons in Werken, die über kein oder nur ein kleines Restwasserbecken verfügen. Langzeitverzögerer werden üblicherweise mit dem Waschwasser zugegeben und verzögern die Hydratation des Zements im Waschwasser bzw. im Restbeton in der Mischertrommel. In Deutschland als Recyclinghilfen zugelassene Langzeitverzögerer bestehen aus Phosphonaten und enthalten hauptsächlich 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure (PBTC) [Bay 98, Deu 99, DIB 00]. Dieser Langzeitverzögerer greift sehr stark in die Hydrationsreaktionen des Zements mit dem Zugabewasser ein. Der Einsatz erfordert daher eine besondere Sorg-

falt. Entsprechend der derzeit gültigen bauaufsichtlichen Zulassung [DIB 00] darf zur Verzögerung der Zementreste im Waschwasser (Verfahren 2) maximal ein Liter Recyclinghilfe je 150 Liter Waschwasser zugegeben werden. Bei Wiederverwendung des „verzögerten“ Waschwassers als Zugabewasser, z. B. nach dem Wochenende, dürfen dem Beton höchstens 30 Liter dieses Waschwassers je Kubikmeter Beton zugegeben werden. In jedem Fall sind mit der vorgesehenen Betonzusammensetzung Erstprüfungen und bei Verwendung weiterer Zusatzmittel entsprechende Verträglichkeitsprüfungen vorgeschrieben [DIB 00].

Auch das Recycling von Restbetonmengen im Mischfahrzeug (Verfahren 3) ist bauaufsichtlich geregelt [DIB 97]. Danach darf der zu verzögernde Restbeton bei Zugabe der Recyclinghilfe nicht älter als zwei Stunden sein. Die Zugabemenge an Recyclinghilfe ist auf rd. 2,2 M.-%, bezogen auf den im Restbeton enthaltenen Zement, begrenzt (20 ml / kg Zement). Der verzögerte Restbeton wird dann mit Frischbeton („Zuladebeton“) vermischt. Je nach Temperatur des verzögerten Restbetons muss die Menge des „Zuladebetons“ in etwa der 4 bis 6fachen Menge des Restbetons entsprechen. Der „Zuladebeton“ muss mit der gleichen Zementart desselben Herstellwerks und mit gleichem oder geringerem Größtkorn wie der Restbeton hergestellt sein. Außerdem darf die Festigkeitsklasse nicht größer sein als die des verzögerten Restbetons. Aus Bild 2.4 und den Anforderungen der bauaufsichtlichen Zulassungen [DIB 97, DIB 00] geht hervor, dass die Verfahren 2 und 3 mit deutlich höherem Aufwand bezüglich Prüfung und Dokumentation verbunden sind als das gängige Verfahren 1. Das ist vermutlich auch der Grund dafür, dass das Verfahren der direkten Wiederverwendung von Waschwasser (Verfahren 2) derzeit nur vereinzelt angewendet wird und eine Verlängerung der bauaufsichtlichen Zulassung für den Langzeitverzögerer für das Restbetonrecycling (Verfahren 3) vom Zusatzmittelhersteller vorerst nicht beantragt wurde.

Im Ausland werden Langzeitverzögerer neben dem Waschwasser- und Restbetonrecycling auch direkt zur Hydratationssteuerung des Zements, z. B. in Verbindung mit Beschleunigern für Spritzbeton im Nassspritzverfahren im Tunnelbau sowie im Bereich der Tiefbohrtechnik, bei der Herstellung von Bohrpfehlen und Walzbeton, verwendet [Pat 76, Kin 89, Pat 90, Fis 91, Pat 91, Pat 92, MBT 93, Ram 95, Pat 96, Bod 97, Wen 97, Pao 98, Oka 00]. Hierbei handelte es sich immer um Langzeitverzögerer auf Basis von Phosphonsäure und deren Derivate. In den meisten Fällen war der Hauptwirkstoff PBTC. In der o. g. Literatur variieren die Zugabemengen an Langzeitverzögerer je nach Wirkstoffgehalt des Zusatzmittels und gewünschter Verzögerungszeit sowie in Abhängigkeit der Temperatur und des Alters vom zu verzögernden Frischbeton. Es wird über Verzögerungszeiten von Restbeton von bis zu 90 Stunden berichtet. Dosiertabellen für ein mit dem derzeit in Deutschland zugelassenen Langzeitverzögerer identischen Mittel sehen für solche Verzögerungen in Abhängigkeit des Frischbetonalters und -temperatur Zugabemengen von 1,0 bis 3,0 M.-% Langzeitverzögerer bezogen auf Zement vor [MBT 93]. Anders als in der o. g. bauaufsichtlichen

Zulassung kann die Aktivierung des verzögerten Restbetons nach der vorgesehenen Verzögerungszeit auch durch Zugabe von Beschleuniger und/oder durch die Zuladung von Frischbeton erfolgen.

### 2.6.2 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure (PBTC)

Die 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure (PBTC) ist eine Hydroxycarbonsäure mit fünf Säurezentren, die im alkalischen Medium dissoziieren können. Im Bild 2.5 ist die Struktur der PBTC sowie die schrittweise Deprotonierung dargestellt. Tafel 2.4 zeigt, bei welchem pH-Wert welche Form z. B. für eine Komplexbildung zur Verfügung steht. Ab einem pH-Wert von rd. 12,7 sind fünf Protonen abgespalten und es liegt fast ausschließlich die vollständig dissoziierte Form (R) vor. Einen Eindruck der räumlichen Anordnung der Atome im PBTC-Molekül vermittelt Bild 2.6.

Summenformel:  $C_7H_{11}O_9P$       Phosphorgehalt: 11,5 %  
mol. Masse: 270 g/mol

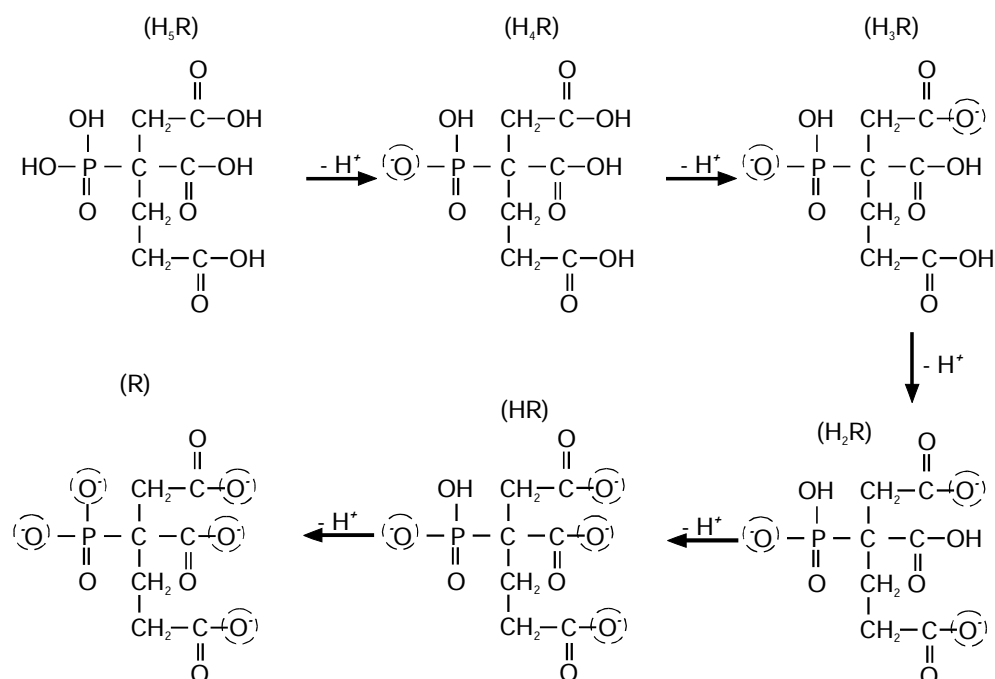


Bild 2.5: Reihenfolge der Deprotonierung von PBTC [Bie 93]

Tafel 2.4: pH-Werte der maximalen Speziesvorkommen  
(Titration gegen NaOH) [Bie 93]

pH-Wert	Spezies	Anteil in M.-% v. PBTC
1,44	H <sub>5</sub> R	51,8
2,67	H <sub>4</sub> R	89,7
4,43	H <sub>3</sub> R	59,0
5,63	H <sub>2</sub> R	74,6
8,10	HR	96,9
12,69	R	99,8

In vollständig dissoziierter Form (R) besitzt PBTC somit fünf Koordinationsstellen, die sich für die Komplexierung von Metall-Ionen eignen. Untersuchungen in [Bie 93] ergaben, dass Calcium-, Aluminium-, Cadmium- und Magnesium-Ionen im neutralen pH-Bereich (pH 7) nur zu maximal 3 %, alle anderen Metall-Ionen zu über 85 % komplexiert werden. Nach [Bay 98] können die Komplexe auf der Oberfläche von Metallen einen etwa 15 nm dicken wasserfreien, sehr stabilen amorphen Film bilden, der z. B. Stahl wirkungsvoll vor Korrosion schützt.

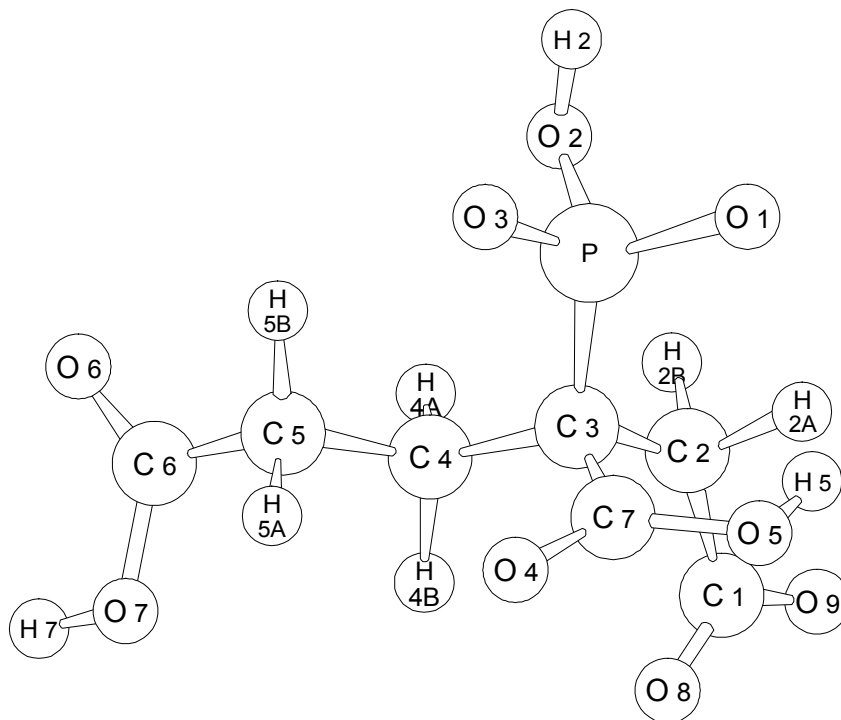


Bild 2.6: Räumliche Struktur des PBTC-Dianions (H<sub>3</sub>R) [Bie 93]

Die für die Wasserhärte verantwortlichen Calcium- und Magnesium-Ionen werden im neutralen pH-Bereich nur schwach komplexiert und in Lösung gehalten. Nach Angaben in [Bay 98] kann 1 g PBTC rechnerisch im Bereich von pH 9 bis pH 13 bei 20 °C gleichbleibend rd. 920 mg Calciumcarbonat (CaCO<sub>3</sub>) stabilisie-

ren. Das entspricht in etwa dem maximalen Bindungsvermögen von 2,5 mol Calcium je mol PBTC (~370 mg  $\text{Ca}^{2+}$  / g PBTC). In Tafel 2.5 und im Bild 2.7 sind Ergebnisse von in [Bay 98] durchgeführten Untersuchungen zum Abscheiden von Feststoff aus mit  $\text{CaCO}_3$  bzw.  $\text{CaSO}_4$  übersättigten Lösungen ohne und mit PBTC zusammengestellt.

Tafel 2.5: Abscheidung von  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{CaSO}_4$  aus übersättigten Lösungen ohne und mit PBTC [Bay 98]

Salz	Ausgangskonzentration des Salzes in mg/l	PBTC in mg/l	rechn. stabilisierbare Salzmenge in [mg/l] <sup>2)</sup>	durch PBTC stabilisierte Salzmenge in mg/l <sup>1)</sup>	rechn. zur Komplexbildg. notwendige PBTC in mg/l <sup>2)</sup>
$\text{CaCO}_3$	200	0	-	-	-
		10	9	124	134
$\text{CaSO}_4$	10000	0	-	-	-
		6	8	6100	4840

<sup>1)</sup>  $\text{CaCO}_3$ : nach rd. 24 h, bei pH 10 und 90 °C;  $\text{CaSO}_4$ : nach rd. 72 h, bei pH 8 und 20 °C

<sup>2)</sup> Annahme:  $\text{Ca}^{2+}/\text{PBTC} = 2,5$  ; mol. Masse PBTC = 270 g/mol

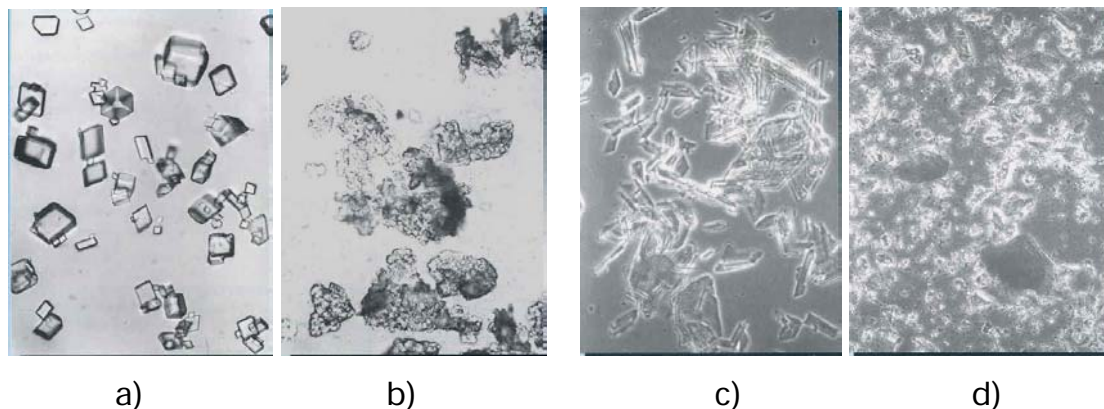


Bild 2.7: Abscheidung in 250facher Vergrößerung [Bay 98]  
a)  $\text{CaCO}_3$  ohne PBTC      b)  $\text{CaCO}_3$  mit 10 mg PBTC/l  
c)  $\text{CaSO}_4$  ohne PBTC      d)  $\text{CaSO}_4$  mit 6 mg PBTC/l

Aus Tafel 2.5 geht hervor, dass PBTC selbst bei weit unterstöchiometrischer Dosierung ein wirksamer Stabilisator für wässrige Lösungen ist, die z. B. an Calciumcarbonat und Calciumsulfat übersättigt sind. So enthielt die klare wässrige Phase einer an  $\text{CaCO}_3$  übersättigten Lösung (200 mg  $\text{CaCO}_3$ /l), die nach 24 Stunden vom abgesetzten Feststoff abgeschieden wurde, rd. 124 mg  $\text{CaCO}_3$ . Das bedeutet, dass rd. das 14fache der rechnerisch stabilisierbaren Salzmenge von rd. 9 mg  $\text{CaCO}_3$ /l in der klaren wässrigen Phase vorlag. Bei einem Versuch mit einer an  $\text{CaSO}_4$  übersättigten Lösung (10000 mg  $\text{CaSO}_4$ /l) wurde in etwa das 760fache der rechnerisch durch PBTC stabilisierbaren  $\text{CaSO}_4$ -Menge „in Lösung“ gehalten. In beiden Fällen war die PBTC-Konzentration nicht proportional zur jeweiligen Calciumkonzentration und lag weit unter der notwendigen stö-



chiometrischen Konzentration. Die abgeschiedenen Lösungen blieben trotz erheblicher Überschreitungen des jeweiligen Löslichkeitsproduktes in Gegenwart von PBTC klar. Selbst durch Filtration über 0,45- $\mu\text{m}$ -Membranfilter waren keine Feststoffe isolierbar [Bay 98]. PBTC wurde u. a. an den Wachstumsstellen submikroskopischer Kristallkeime adsorbiert und verzögerte das weitere Wachstum der Kristalle. Wie Bild 2.7 zeigt, führte der Einbau von PBTC-Anionen bei Calciumcarbonat und Calciumsulfat zu einem stark gestörten Kristallbau und z. T. zum völligen Verlust der Kristallinität. Die Adsorption von PBTC an Partikeloberflächen bewirkte eine starke Dispergierung des Feststoffs. Außerdem senkten Phosphonsäuren die Keimbildungsrate deutlich [Pom 83]. Aufgrund dieser Eigenschaften wird PBTC seit Jahren in Kühl- und Prozesswässern als Stein- und Korrosionsinhibitor sowie als Reiniger eingesetzt.

PBTC kann im alkalischen Milieu mit steigendem pH-Wert zunehmend Calcium- und Aluminium-Ionen komplexieren [Bie 93]. Ein mögliche Struktur für einen Calciumphosphonat-Komplex ist in Bild 2.8 dargestellt.

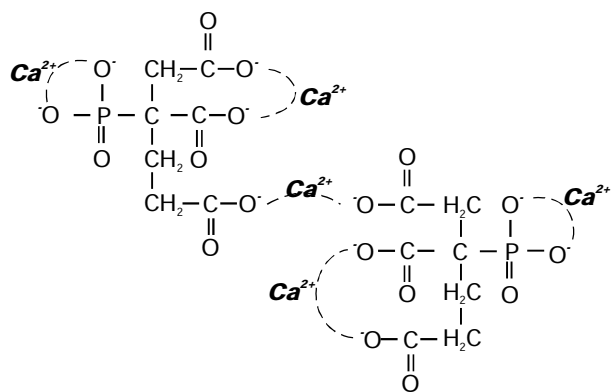


Bild 2.8: Mögliche Struktur eines Calciumphosphonat-Komplexes ( $\text{Ca}_5\text{R}_2$ )

### 2.6.3 Einfluss von PBTC auf die Hydratation von Klinker und Zement

In [Ska 80] geht man davon aus, dass Moleküle, die Metalle komplexieren und sich dabei durch das Metall-Ion aus der gestreckten Molekülform zu stabilen Ringen formen, sogenannte Chelatbildner, die Hydratation von Zement besonders stark verzögern können. Dabei nimmt die Verzögerungswirkung im Allgemeinen mit steigender Anzahl an freien Koordinierungsstellen zu. Nach [Ska 80] sind Verbindungen mit einer  $\beta$ -Hydroxyl-Carboxyl-Gruppe, die mit einem Metall-Ion einen stabilen 6-Ring bilden kann, besonders gute Chelatbildner und sehr effektive Verzögerer (Bild 2.9).

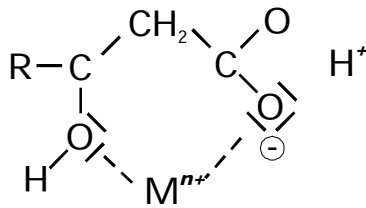


Bild 2.9: Stabiler 6-Ring durch Komplexierung eines Metall-Ions ( $M^{n+}$ ) durch  $\beta$ -Hydroxyl-Carboxyl-Gruppe [Ska 80]

Ein Vergleich zwischen Bild 2.9 und Bild 2.5 bzw. Bild 2.8 macht deutlich, dass PBTC durch Komplexierung von z. B. Calcium-Ionen ähnliche Ringstrukturen ausbilden kann.

Nach [Kin 89] verzögerte Recyclinghilfe auf Basis von PBTC in einem Portlandzement die Hydratation von  $C_3S$  stärker als die von  $C_3A$ . Dabei wirkte die Recyclinghilfe bei Zugabe in der Induktionsperiode deutlich stärker als bei der Zugabe im Zugabewasser. Bei kalorischen Untersuchungen an einem Gemisch aus reinem  $C_3A$  und Gips ( $C_3A : SO_3 = 1,1$ ) führte eine auf die Feststoffmenge bezogene Zugabe von rd. 2,3 M.-% Recyclinghilfe im Zugabewasser zu einer Verschiebung des Hydratationswärmemaximums um rd. 1,5 Stunden. Bei Zugabe der Recyclinghilfe in der Induktionsperiode wurde die Umwandlung von Ettringit in Monosulfat gehemmt. Man geht davon aus, dass PBTC die Bildung von C-S-H- und Calciumhydroxid-Keimen verlangsamt und dadurch feinere und dichtere Hydrate entstehen können.

In [Pat 90, Pat 91, Pat 96] wird vermutet, dass die verzögernde Wirkung von Phosphonsäuren auf der Bindung von Calcium-Ionen in Chelaten beruht. Nach [Pao 98, Lan 98, Moe 99] verzögerte eine PBTC-haltige Recyclinghilfe die Hydratation von  $C_3A$  und  $C_3S$  sehr stark. In [Lan 98, Moe 99] wurden auf den Oberflächen von  $C_3A$  und  $C_3S$  nach 20 Minuten anstelle erster Hydratationsprodukte rd. 100 nm große „rundliche Neubildungen“ beobachtet. Dabei soll es sich um Chelatkomplexe handeln. Die Bildung dieser Komplexe führte bei Versuchen mit  $C_3S$  in den ersten Minuten zu höheren Hydratationswärmegraden. Bei Versuchen mit  $C_3A$  wurde die anfängliche Hydratationswärmeentwicklung durch PBTC verringert. Nach einer Ruheperiode von rd. 40 Minuten konnte ein weiteres lokales Maximum der Hydratationswärmegrade beobachtet werden.

In Untersuchungen von [Lip 00] verzögerte Recyclinghilfe auf Basis von PBTC, bis auf die Bildung kleiner primärer Ettringitkristalle, alle weiteren Hydrationsreaktionen von Portlandzement. Die in [Lan 98] beobachteten Neubildungen (Chelatkomplexe) wurden auf der Oberfläche der Zementpartikel nicht festgestellt.

In der Literatur existieren kaum weitere Hinweise zum Wirkungsmechanismus

von PBTC auf die Hydratation von Klinker und Zement. Deshalb werden im Folgenden Literaturangaben zu den Wirkungsmechanismen von ähnlich zusammengesetzten Stoffen, die wie PBTC auch Carbonsäure- oder Phosphonsäuregruppen enthalten, auf die Hydratation von Zement zusammenfassend ausgewertet.

Salicylsäure ist wie PBTC eine Hydroxycarbonsäure. Nach [Dia 71, Dia 72a, Dia 72b] spaltet Salicylsäure im alkalischen Milieu zwei Protonen ab. Entgegen [Bla 63] geht man davon aus, dass Salicylsäure nicht an den Calciumaluminaten adsorbiert wird. Vielmehr wird die Bildung von instabilen amorphen Aluminiumsalicylat-Komplexen vermutet, die sich dann auf den Aluminatoberflächen niederschlagen. Durch die Salicylsäure wurde der  $C_3A$ -Umsatz in den ersten 15 Minuten geringfügig erhöht und die Umwandlung der hexagonalen Calciumaluminathydrate in die kubische Form stark verzögert [Dia 72a].

Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) besitzt vier Carboxylgruppen und kann mit Metall-Ionen Chelate bilden. In [Tho 83a] wurde bei der Hydratation von  $C_3S$ ,  $C_2S$  und Zement, in Anwesenheit von EDTA innerhalb weniger Minuten nach dem Anmachen eine im Vergleich zu Proben ohne EDTA mehrfach höhere Siliciumkonzentration in der Porenlösung festgestellt. Das wird auf die Komplexierung von Calcium-Ionen durch EDTA zurückgeführt. Nachdem EDTA mit Calcium abgesättigt war, wurde ein Niederschlag von siliciumreichem dichtem Calciumsilicathydrat (C-S-H) beobachtet, welches die weitere Hydratation der Calciumsilicate hemmte.

Neben drei Carbonsäuregruppen (-COOH) besitzt PBTC eine Phosphonsäuregruppe ( $PO_3H_2$ ). Phosphonsäuren und deren Derivate, die Phosphonate, sind ebenfalls starke Komplexbildner. Kalorische Untersuchungen in [Ram 93] zeigten, dass Phosphonsäuren und deren Natriumderivate bei Zugabemengen bis 0,05 M.-% die Induktionsperiode bei Portlandzement von rd. 2 auf bis zu rd. 16 Stunden verlängerten. In Verbindung mit der bei steigender Zugabemenge beobachteten Abnahme der Hydratationswärmerate in der Beschleunigungsperiode deutet alles auf eine starke Verzögerung der Hydratation der Calciumsilicate hin. Dabei wirkte die jeweilige Phosphonsäure deutlich stärker als das entsprechende Natriumderivat. Die Verzögerung wurde auf die Komplexierung von Calcium- und Silicium-Ionen auf der Oberfläche der Calciumsilicate und die dadurch verminderte Keimbildung zurückgeführt.

In [Now 99] wurde beobachtet, dass Calcium-Ionen die Adsorption von Phosphonsäure an Goethit ( $\alpha\text{-FeO(OH)}$ ) mit zunehmender Anzahl an funktionellen Gruppen beschleunigten. Die verstärkte Adsorption wurde auf die Bildung von Calciumphosphonat-Komplexen an der Goethitoberfläche zurückgeführt.

Beim Vermischen von Phosphonsäure und calciumhaltigen Lösungen im pH-

Wertbereich von 4,7 bis 8,4 wurden schwer lösliche amorphe und kristalline Niederschläge aus Calciumphosphonat beobachtet [Kan 94].

Untersuchungen in [Gri 99] ergaben, dass Phosphonate das Wachstum von Ettringit unterschiedlich verzögern sowie dessen Morphologie deutlich verändern können. Mit steigender Phosphonatmenge wurde das Längenwachstum von Ettringit zunehmend behindert. Ausgehend von Untersuchungen an Bariumsulfat wird vermutet, dass sich Phosphonsäuregruppen anstelle von Sulfat an die Wachstumsflächen des Ettringits anlagern und das weitere Kristallwachstum behindern können [Cov 00]. Kalorische Untersuchungen an Portlandzement zeigten, dass die hierbei verwendeten Phosphonsäuren im Vergleich zu [Ram 93] nur die Induktionsperiode verlängerten, jedoch nicht die weitere Hydratation beeinträchtigten. In [Kin 89] geht man davon aus, dass alle Hydrationsreaktionen durch Recyclinghilfen auf Basis von PBTC schnell blockiert werden.

Im Gegensatz zu anderen Verzögererwirkstoffen, wie z. B. bei Saccharose und Phosphaten, sind für Recyclinghilfen auf Basis von PBTC bislang keine Umschlagreaktionen, bei denen ein schnelles Erstarren von Leimen, Mörtel oder Beton auftritt, in der Literatur dokumentiert.

#### **2.6.4 Einfluss von Recyclinghilfen auf die Eigenschaften von Frisch- und Festbeton**

Nach [Kin 89] wiesen Betone, die 2 Stunden nach dem Mischen mit 0,7 M.-% v. z Recyclinghilfe auf Basis von PBTC verzögert und anschließend sofort mit der 2,5fachen Menge an Frischbeton vermischt wurden, im Vergleich zum Referenzbeton eine um rd. 24 % höhere 7-Tage- und eine um rd. 19 % höhere 28-Tage-Druckfestigkeit auf. Betone mit rd. 2,5 M.-% v. z Recyclinghilfe, die nach etwa 15 Stunden mit rd. 2,6 M.-% v. z Beschleuniger und der 2fachen Menge an Frischbeton vermischt wurden, hatten im Alter von 7 bzw. 28 Tagen rd. 50 % bzw. rd. 40 % höhere Druckfestigkeiten.

Mit rd. 2,6 M.-% v. z Recyclinghilfe auf Basis von PBTC abgestoppte und mit 3,6 M.-% v. z Beschleuniger reaktivierte Zementleimproben ( $w/z = 0,26$ ) zeigten nach 21 Tagen den gleichen Hydrationsgrad, gleiche Hydrationsprodukte sowie eine gleiche Porenstruktur auf, wie die unverzögerte Referenzprobe [Sen 91]. Luftporenbeton, der nach 2 Stunden mit rd. 1,0 M.-% v. z Recyclinghilfe über Nacht verzögert und am nächsten Tag mit rd. 3,3 M.-% v. z Beschleuniger und der 3fachen Menge an Frischbeton übermischt wurde, wies im Vergleich zu einem Referenzbeton höhere Druckfestigkeiten im Alter von 3, 7 und 28 Tagen, gleiche Luftporenkennwerte und gleichen Frostwiderstand auf. Die Wasseraufnahme, die Reißneigung sowie der Verschleißwiderstand wurden nicht beeinträchtigt [Sen 92].

In [Pao 98] wurden verschiedene Betone mit 0,065 bis 8,5 M.-% v. z Recycling-

hilfe auf Basis von PBTC verzögert. Teilmengen der verzögerten Betone wurden am selben und darauffolgenden Tag sowie nach über 72 Stunden, je nach Dosierung der Recyclinghilfe, mit bis zu 10 M.-% v. z. Beschleuniger und der 3fachen Menge an Frischbeton vermischt. Im Vergleich zu Referenzbetonen ohne Recyclinghilfe wurden auch bei Frischbetontemperaturen bis 35 °C keine Veränderungen der Frischbetoneigenschaften sowie der Druck- und Biegezugfestigkeit, des Frost-Taumittel-Widerstands, des Trocknungsschwindens sowie der Luftporenkennwerte am Festbeton festgestellt. Ähnliche Ergebnisse lieferten Untersuchungen in [Oka 00].

In [Chi 02] wurde Restbeton in der Mischtrommel mit Waschwasser verdünnt und anschließend mit Recyclinghilfe auf Basis von PBTC bis zu 24 Stunden verzögert. Die Verzögerung der Zementanteile im Waschwasser mit rd. 18,0 M.-% v. z. Langzeitverzögerer führte bei Wiederverwendung des Waschwassers als Teil des Zugabewassers nur zu geringfügig längeren Erstarrungszeiten. Die Festbetoneigenschaften wurden nicht beeinträchtigt.

In [Pat 90, Pat 96] wurde Normalbeton mit Recyclinghilfe auf Basis von Aminotrimethylenphosphonsäure und Citronensäure über 24 Stunden verzögert. Danach wurde der verzögerte Beton mit der 5fachen Menge an Frischbeton und einem Beschleuniger sowie mit Ligninsulfonat vermischt. Die Betone wiesen im Vergleich zum Referenzbeton ohne Zusatzmittel deutlich höhere Druckfestigkeiten im Alter von 1, 7, 14 und 28 Tagen auf.

## **2.7 Zusammenfassung**

Die Literatursauswertung ergab, dass es bislang nur wenige und z. T. widersprüchliche Erkenntnisse zum Einfluss von PBTC auf die Hydratation von Klinkerphasen, Klinker und Zement gibt. In den bislang durchgeführten Untersuchungen wurden empirisch Erkenntnisse zur Wirkungsweise des Langzeitverzögerers gesammelt, die oft nur einen sehr begrenzten einseitigen Überblick geben. Zusätzlich werden zusammenfassende vergleichende Betrachtungen zwischen den einzelnen Untersuchungen durch die jeweils recht verschiedenen Versuchsbedingungen und Vorgehensweisen erschwert.

Unter Beachtung dieser Tatsachen lassen sich aus der Literatur für den hier untersuchten Wirkstoff PBTC bezüglich der Wirkungsmechanismen und des Einflusses auf die Eigenschaften von Frisch- und Festbeton folgende Schlussfolgerungen ziehen.

- 1 mol PBTC kann im alkalischen Milieu ab einem pH-Wert von rd. 8,1 bis zu 2,5 mol Calcium binden.
- PBTC führt ähnlich wie anionische Fließmittel zur Umladung der Partikeloberflächen in negative Richtung und trägt somit zur Dispergierung von Feststoff bei.

- PBTC verhindert selbst bei weit unterstöchiometrischer Dosierung das Ausfallen großer Kristalle aus übersättigten Lösungen. Durch Anlagerung an submikroskopische Kristallkeime wird das weitere Wachstum und der Kristallaufbau stark gestört. Dadurch erfolgt eine Stabilisierung von z. B. Calciumcarbonat- oder Calciumsulfat-Suspensionen.
- PBTC verzögert sowohl die Hydratation von  $C_3A$  als auch die von  $C_3S$ . Nach der Verzögerung können sich dichtere Hydratphasen bilden.
- Die Ursache für die verzögernde Wirkung von PBTC ist noch ungeklärt. Vermutlich ist die Verzögerung der Zementhydratation durch PBTC und ähnlich zusammengesetzter Hydroxycarbon-, Carboxyl- und Phosphonsäuren in erster Linie auf die Komplexbildung von Calcium-Ionen auf den Partikeloberflächen bzw. auf die Bildung von Chelaten zurückzuführen. Dabei entstehen vermutlich stabile Ringstrukturen auf den Partikeloberflächen.
- Im Ausland erfolgt die direkte Wiederverwendung von Restbeton (Frischbetonrecycling) meist über eine Aktivierung des verzögerten Betons mit Beschleuniger und durch das Zuladen von mindestens der 2fachen Menge an Frischbeton („Zuladebeton“) gleicher Zusammensetzung. Daraus hergestellte Betongemische wiesen in etwa die gleichen Frisch- und größtenteils bessere Festbetoneigenschaften als der entsprechende „Zuladebeton“ auf.

Es wird deutlich, dass derzeit noch zusammenhängende, in systematischen Versuchen gewonnene, grundlegende Erkenntnisse über die Wirkungsmechanismen dieses Langzeitverzögerers auf die Hydratation einzelner Klinkerphasen und Zement fehlen. Im Vergleich zu den in der Literatur aufgeführten Frischbetonrecyclingverfahren sieht das in Deutschland vorgesehene System Frischbetonrecycling ohne den Einsatz von Beschleuniger vor. Die verzögerten Betone müssen mit der 4fachen Menge an Frischbeton („Zuladebeton“) vermischt werden. Wie die Literaturobwertung ergab, existieren kaum Erkenntnisse darüber, wie sich z. B. Zusatzmittelmenge und Verzögerungszeit der Betone auf die Frischbetonkonsistenz und Betondruckfestigkeit der Betongemische auswirkt. Außerdem lassen sich aus den in der Literatur aufgeführten Untersuchungen an Gemischen aus langzeitverzögerten Betonen, Beschleuniger und „Zuladebeton“ keine Rückschlüsse auf die tatsächlichen Eigenschaften langzeitverzögerter Betone ziehen. Das bedeutet, dass es z. B. noch ungeklärt ist, welche Druckfestigkeiten langzeitverzögerte Betone überhaupt erreichen können.

Der geringe Erkenntnisstand über die Wirkungsmechanismen dieses Langzeitverzögerers bedingt immer umfangreiche Verträglichkeitsprüfungen in denen empirisch Erkenntnisse für den jeweiligen Anwendungsfall gesammelt werden müssen. Um verzögerte Betone zielsicher und wirtschaftlich herstellen zu können, ist deshalb eine Erweiterung des Kenntnisstands über die Wirkungsmechanismen notwendig.

### 3 Ziel und Umfang der Untersuchungen

Wie die Literaturlauswertung ergab, sind die bislang gewonnenen Erkenntnisse zum Einfluss von PBTC auf die Hydratation von Klinkerphasen, Klinker und Zement z. T. lückenhaft und geben nur einen sehr begrenzten oft einseitigen Überblick über die Wirkungsweise. Derzeit fehlen noch zusammenhängende, in systematischen Versuchen gewonnene, grundlegende Erkenntnisse über die Wirkungsmechanismen dieses Langzeitverzögerers auf die Hydratation von Klinkerphasen, Klinker und Zement.

Ziel der Untersuchungen war es, den Erkenntnisstand über die Auswirkungen von Langzeitverzögerer auf Basis von PBTC systematisch auf die Hydratation von Klinkerphasen, Klinker, Zement und auf wesentliche Mörtel- und Betoneigenschaften zu erweitern (s. Bild 3.1).

Zunächst wurde der Einfluss des Langzeitverzögerers auf die Hydratation einzelner Klinkerphasen ( $C_3A$ ,  $C_4AF$ ,  $C_3S$ ) sowie auf die Hydratation von Gemischen aus Klinkerphasen, Sulfatträgern und/oder Calciumhydroxid, wie in Tafel 4.1 im Abschnitt 4.3 angegeben, chemisch-mineralogisch untersucht.

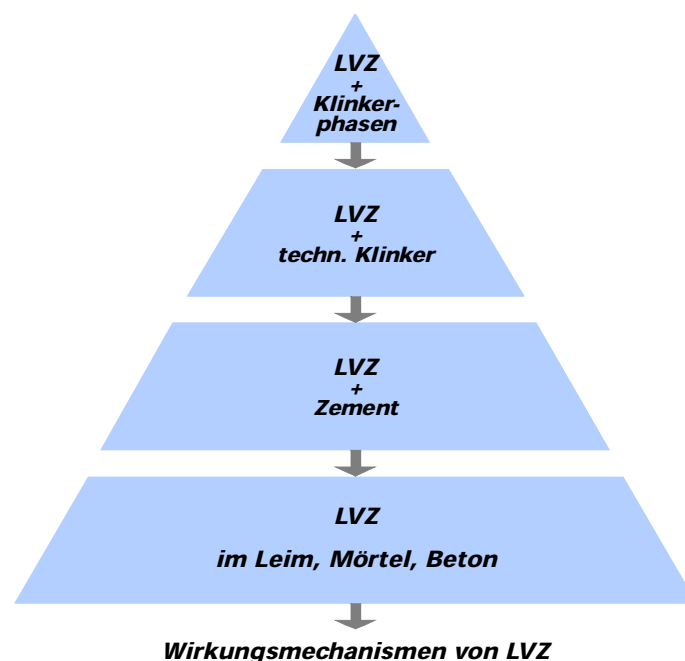


Bild 3.1: Schematische Darstellung der untersuchten Systeme

Die Ausführungen in den Abschnitten 2.2 und 2.4 zeigen deutlich, dass Zement verarbeitungstechnisch bereits ein, durch eine auf die  $C_3A$ -Reaktivität abgestimmte Sulfatzugabe, „erstarrungsverzögertes Klinkermehl“ darstellt. Durch Erstarrungsprüfungen an Klinker- und Zementleimen (Vicat-Nadel, 300 g) und entsprechenden Mörteln (mod. Vicat-Nadel, 1000 g) in Verbindung mit chemisch-mineralogischen Untersuchungen wurde zunächst herausgestellt, welche Vorgänge zum Erstarren von „normsteifen“, also relativ wasserarmen, Leimen

und Mörteln (z. B.  $w/z = 0,23$ ) bzw. von Leimen und Mörteln mit einem praxisüblichen Wasserzementwert ( $w/z = 0,50$ ) führen.

Der Frage, ob und wie die „natürliche“ Erstarrungsverzögerung, durch die Reaktion von  $C_3A$ - bzw.  $C_4AF$ -Anteilen mit gelöstem Sulfat zu Ettringit durch Langzeitverzögerer beeinflusst wird, wurde durch vergleichende Untersuchungen zwischen zwei technischen Klinkern und an daraus durch Sulfatzugabe hergestellten Zementen nachgegangen. Dabei war auch zu prüfen, ob die Bildung von primärem Ettringit eine notwendige Voraussetzung für die weitergehende planmäßige Verzögerung von Zementleimen durch Langzeitverzögerer ist oder ob Langzeitverzögerer die Erstarrungsregelung von Klinkermehl anstelle der Sulfatträgeroptimierung übernehmen kann. In diesem Sinne wurden Erstarrungsuntersuchungen und chemisch-mineralogische Untersuchungen an Leimen und Mörteln mit jeweils bis zu vier verschiedenen Zusatzmitteldosierungen und zwei Zugabezeitpunkten durchgeführt. Einen Überblick über diese und weitere an Klinker- und Zementleimen sowie an Mörteln durchgeführten Untersuchungen gibt Tafel 4.2 im Abschnitt 4.3.

Für eine detaillierte Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen Zementpartikel und Langzeitverzögerer ist die Charakterisierung der für die Langzeitverzögerung verantwortlichen chemischen Verbindungen notwendig. Derartige Verbindungen sind aufgrund der i. d. R. relativ geringen Einsatzmengen an Zusatzmittel und insbesondere aufgrund der starken Einbindung und Sorption an z. B. Hydratationsprodukten im hydratisierenden Multikomponentensystem Zement kaum nachzuweisen. Deshalb wurde die Verbindung, die vermutlich zur Langzeitverzögerung führt, separat synthetisiert und chemisch-mineralogisch analysiert (s. Abschnitt 4.5).

Neben den Untersuchungen an Leimen- und Mörteln wurde mit einigen Betonversuchen der Einfluss von Langzeitverzögerer auf die Konsistenz und die Druckfestigkeit langzeitverzögerter Betone untersucht (s. Abschnitt 4.4). Anhand von Untersuchungen, bei denen bei langzeitverzögerten Betonen die Hydratation durch Vermischen mit der vierfachen Menge an Frischbeton („Zuladebeton“) bzw. mit Hilfe eines Beschleunigers „reaktiviert“ (s. Abschnitt 2.6) wurde, sollten Erkenntnisse darüber gewonnen werden, wie sich z. B. LVZ-Menge und Verzögerungszeit, auf die Konsistenz und Druckfestigkeit von Recyclingbetonen auswirken.

Anhand der gewonnenen Erkenntnisse wurde ein Modell abgeleitet, mit dem die Wirkungsmechanismen dieses Zusatzmittels erklärt werden können.



## **4 Versuchsdurchführung**

### **4.1 Ausgangsstoffe**

#### **4.1.1 Klinkerphasen**

Für die Untersuchungen wurden die Klinkerphasen  $C_3S$ ,  $C_3A$  und  $C_4AF$  verwendet. Die Klinkergranalien wurden in einer Scheibenschwingmühle mit einer Mahlgarnitur aus Wolframcarbid analysenfein gemahlen. Die Analysedaten der Klinkerphasen sind in Tafel A.1 im Anhang A und im Bild B.1 im Anhang B zusammengestellt.

Außerdem wurden zusätzlich Calciumhydroxid (CH) p. a. und aus Gips ( $C\bar{S}H_2$ ) p. a. hergestelltes  $\beta$ -Halbhydrat ( $C\bar{S}H_{0,5}$ ) und Anhydrit ( $C\bar{S}$ ) verwendet. Zur Herstellung von  $C\bar{S}H_{0,5}$  bzw.  $C\bar{S}$  wurde  $C\bar{S}H_2$  rd. 14 Stunden bei rd. 140 °C bzw. bei rd. 200 °C im Trockenschrank entwässert.

#### **4.1.2 Klinker und Zemente**

Aus zwei Zementwerken wurde jeweils ein ungemahlener Portlandzementklinker bezogen. Dabei war Klinker K I bei höherem  $C_4AF$ -Gehalt sowohl nach Bogue als auch nach Rietveld  $C_3A$ -frei, während der Klinker K II mittlere Gehalte an  $C_3A$  und  $C_4AF$  aufwies. Jeder Klinker (K I, K II) wurde in einer Kugelmühle bis auf rd. 3200 bis 3300  $cm^2/g$  nach Blaine gemahlen und anschließend homogenisiert. Beide Klinker enthielten roh- und brennstoffbedingt bereits geringe Sulfatanteile. Aus einem Teil des Klinkermehls wurde jeweils durch Zugabe von praxisüblichen Sulfatträgern Zement Z I und Zement Z II hergestellt. Als Sulfatträger wurden  $\beta$ -Halbhydrat ( $C\bar{S}H_{0,5}$ ) und natürlicher Anhydrit II ( $C\bar{S}$ ) verwendet. Zur Herstellung des Halbhydrats wurde Gips ( $C\bar{S}H_2$ ) entsprechend entwässert. Der Sulfatgehalt wurde auf etwa 3,2 M.-% vom Zement eingestellt. Das entsprach für diese Klinker praxisüblichen Dosierungen des Sulfats. Klinkermehl und Sulfatträger wurden in einem Pflugscharmischer vermischt und anschließend in einem Behälter auf dem Rhönrads homogenisiert. Darüber hinaus wurde für die Untersuchung des Sorptionsverhaltens und der Porosität sowie zur Herstellung der Versuchsbetone ein handelsüblicher Portlandzement CEM I 32,5 R (Z III) verwendet.

Die jeweilige Zusammensetzung, Dichte und Korngrößenverteilung der Klinker und Zemente wurde gemäß Abschnitt 4.2.1 bis 4.2.3 ermittelt. Außerdem wurden die üblichen Normenprüfungen nach DIN EN 197-1 durchgeführt. Die Analysedaten der verwendeten Klinker und Zemente sind in Tafel A.2 zusammengestellt.

#### **4.1.3 Betonzusatzstoffe**

Bei den Betonversuchen wurde eine Steinkohlenflugasche (SFA) nach E DIN EN 450 als Betonzusatzstoff eingesetzt. Die chemische Zusammensetzung

zung, die Korngrößenverteilung und die Dichte der Steinkohlenflugasche wurden, wie in den Abschnitten 4.2.1 bis 4.2.3 beschrieben, ermittelt und sind in Tafel A.2 aufgeführt.

#### **4.1.4 *Betonzusatzmittel und Wirkstoffe***

Als Langzeitverzögerer (LVZ) wurde eine handelsübliche Recyclinghilfe für Waschwasser (RH) auf Basis von 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure (PBTC) verwendet. Jeweils drei verschiedene Lieferungen wurden im halbjährlichen Abstand auf ihre Gleichmäßigkeit hin untersucht. Das Zusatzmittel wies ein Prüfzeichen des Instituts für Bautechnik auf. Zur Identifizierung des Zusatzmittelwirkstoffs und für vergleichende Untersuchungen wurde reine PBTC (PBTC1) verwendet. Die Analysedaten des Betonzusatzmittels und des Wirkstoffs sind in Tafel A.3 aufgeführt. Die im Folgenden angegebenen Dosiermengen für Zusatzmittel beziehen sich, wenn nicht anders angegeben, bei den Versuchen mit reinen Klinkerphasen auf die jeweilige Feststoffmasse, bei den Versuchen mit Klinker bzw. Zement auf die jeweilige Klinker- bzw. Zementmasse.

#### **4.1.5 *Gesteinskörnungen***

Für Mörtel wurde CEN-Normsand nach DIN EN 196-1 der Normensand AG, Beckum verwendet. Für die Betonmischungen wurden normale Gesteinskörnungen gemäß DIN 4226-1 (Rheinkiessand) mit einer Sieblinie A32 / B32 nach DIN 1045-2 verwendet.

#### **4.1.6 *Zugabewasser***

Die Betonversuche wurden mit Düsseldorfer Leitungswasser durchgeführt. Für alle anderen Untersuchungen wurde das Wasser vollentsalzt und auf 20 °C temperiert.

### **4.2 *Angewendete Untersuchungsmethoden und -verfahren***

#### **4.2.1 *Korngrößenverteilung***

Die Bestimmung der Korngrößenverteilung der Anteile mit einer Korngröße < 200 µm erfolgte mit dem Lasergranulometer (Cilas). Als Suspensionsflüssigkeit diente vergälltes Ethanol.

#### **4.2.2 *Röntgenfluoreszenzanalyse***

Die chemische Analyse der Klinkerphasen, Klinker, Zemente und des Betonzusatzstoffs sowie von Reaktionssprodukten erfolgte mit einem Röntgenfluoreszenzspektrometer SRS 3400 (Bruker axs) an Schmelztabletten, bestehend aus 4 g Aufschlussmittel und 400 mg des zu analysierenden Stoffes (geglüht).

#### **4.2.3 *Bestimmung der Dichte***

Die Dichte zementfein gemahlener Stoffe wurde in einem 10-ml-Pyknometer ermittelt. Die Einwaage betrug rd. 2,5 g, als Flüssigkeit für die Volumenbestim-

mung diene n-Heptan. Die Versuche wurden bei 20 °C durchgeführt. Die Dichten flüssiger Stoffe wurde durch Spindeln mit geeigneten Dichtearäometern ermittelt.

#### **4.2.4 Bestimmung der Oberflächenspannungen**

Die Oberflächenspannung des Langzeitverzögerers (LVZ) und des reinen Wirkstoffs (PBTC1) wurden mit einem Digital-Tensiometer K10 T (Fa. Krüss) ermittelt. Die Messungen nach der Ringmethode erfolgten bei Raumtemperatur.

#### **4.2.5 Bestimmung des Feststoffgehalts**

Der Feststoffgehalt des Zusatzmittels und des Wirkstoffs wurde gravimetrisch nach dem Abdampfen des Lösungsmittels (Wasser) einer definierten Menge von rd. 50 g ermittelt. Das Abdampfen erfolgte im Trockenschrank bei 105 °C und wurde bis zur Gewichtskonstanz durchgeführt.

#### **4.2.6 Abstoppen der Hydratation**

Das Abstoppen der Hydratation erfolgte bei noch nicht erhärteten Proben durch Aufrühren mit Aceton. Erhärtete Proben wurden je nach Menge im Achat-Mörser oder in der Pulverisette mit Aceton bedeckt und analysefein gemahlen. Das Aceton wurde mit einer Vakuumpumpe über einen Büchnertrichter mit Blaubandfilter abgezogen. Anschließend wurde jede Probe 3-mal mit Diethylether gespült und solange gemörsert, bis der Diethylether verdampft war und die Probe analysenfein vorlag. Die so abgestoppten Proben wurden mit Argon überspült und dicht verschlossen bis zur Prüfung gelagert.

#### **4.2.7 Dynamische Differenzkalorimetrie**

Die Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) ist besonders dazu geeignet, die während der Hydratation von Zementen gebildeten Hydratphasen qualitativ und auch quantitativ zu bestimmen. Mit einem Differenz-Wärmestrom-Kalorimeter vom Typ DSC 821 der Fa. Mettler Toledo wurden die entsprechend Abschnitt 4.2.6 abgestoppten Proben untersucht. Proben- und Referenztiegel bestanden aus Aluminium. Die Einwaage betrug 10 bis 40 mg. Die Untersuchungen erfolgten in einem Temperaturbereich von 25 bis 630 °C mit einer Heizrate von 30 K/min in Stickstoffatmosphäre. Das DSC-Meßsignal entspricht der Temperaturdifferenz zwischen der Probe und dem Referenztiegel und wird einem bestimmten Reaktionswärmestrom zugeordnet. Ein Wärmestrom in die Probe hinein kennzeichnet eine endotherme Reaktion und ein nach außen abgegebener Wärmestrom eine exotherme Reaktion. Wie im Bild 4.1 dargestellt, wurde aus dem Kurvenverlauf jeweils die extrapolierte Anfangstemperatur  $T_e$  zur Charakterisierung der Hydratphasen verwendet, da die erste Abweichung der Messkurve von der Basislinie ( $T_b$ ) meist nur unsicher zu bestimmen ist. Die Temperatur des Reaktionsbeginns bzw. die extrapolierte Anfangstemperatur sind am wenigsten von Probenparametern, wie z. B. Dicke und Masse, abhängig [Hem 89]. Für die in Tafel A.6 angegebene Zuordnung der Anfangstemperaturen von Entwässerungspeaks zu bestimmten Hydratphasen wurden die je-

weiligen Röntgenbeugungsanalysen und ESEM-Untersuchungen sowie Literaturdaten aus [Gre 60, Mil 76, Mil 77, Col 78, But 78, Ben 80, Ser 80, Lud 85, Edm 88, Aou 97, Tay 97, Sha 99] herangezogen. Die Aufzählung der verwendeten Literatur soll hier genügen, da die Angaben zu ein und derselben Hydratphase z. T. erheblich voneinander abweichen. Das ist u. a. auf mangelnde Vergleichbarkeit der einzelnen Untersuchungen, bedingt durch z. B. unterschiedliche Probenstruktur und -menge, Aufheizrate, Gasdruck und -art sowie Bauform des Gerätes, zurückzuführen [Hem 89]. Einige Hydratphasen entwässern stufenweise, wodurch u. U. mehrere charakteristische Peaklagen einzelner Entwässerungsstufen auftreten können (s. Tafel A.6). Nach [Tay 97] kann z. B.  $\text{CAH}_{10}$  über die Zwischenstufen  $\text{AH}_3$  (Gibbsit) bei rd. 285 °C und  $\text{AH}$  (Böhmit) bei rd. 530 °C entwässern. Beim Entwässern von  $\text{C}_3\text{AH}_6$  treten Peaklagen bei rd. 325 °C und rd. 540 °C auf [Fel 66]. Die Menge der Hydratationsprodukte wurde anhand der Peakflächen abgeschätzt. Auf die Angabe von spezifischen Reaktionswärmen wurde verzichtet.

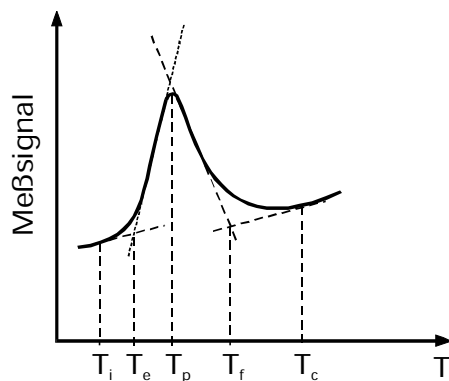


Bild 4.1: Charakteristische Temperaturen einer Meßkurve (Peak mit Temperaturgang der Basislinie) [Hem 89]

- $T_i$  Temperatur bei Reaktionsbeginn
- $T_e$  extrapol. Anfangstemperatur
- $T_p$  Temperatur des Peakmaximums
- $T_f$  extrapol. Endtemperatur
- $T_c$  Temperatur bei Reaktionsende

#### 4.2.8 Hydrationswärmeentwicklung

Die Hydrationswärmeentwicklung wurde mit einem Differenzial-Wärmefluss-Kalorimeter (DCA) der Fa. TONICAL bei 20 °C ermittelt (s. Bild 4.2). Als Inertprobe diente vollständig hydratisierter Zementstein. Die Feststoffeinwaage betrug bei den Untersuchungen mit den Klinkerphasen rd. 5 g. Bei Klinkern und Zementen wurden jeweils 10 g verwendet. Als Probengefäße dienten handelsübliche Reagenzgläser. Das Verhältnis Wasser/Feststoff entsprach den Angaben in Tafel 4.1 bzw. Tafel 4.2. Der Langzeitverzögerer wurde auf den Wassergehalt angerechnet und im Zugabewasser gelöst bzw. rd. 2 Minuten nach der Wasserezugabe nachträglich zugegeben. Die nachträgliche Zusatzmittelzugabe erfolgte über eine zusätzlich im Kalorimeterblock angeordnete Mikroliterspritze. Nach Wasser- bzw. Zusatzmittelzugabe wurden die Gemische mittels Rührer jeweils rd. 20 s homogenisiert. Die Hydrationswärmeentwicklung wurde i. d. R. über 72 Stunden ermittelt.

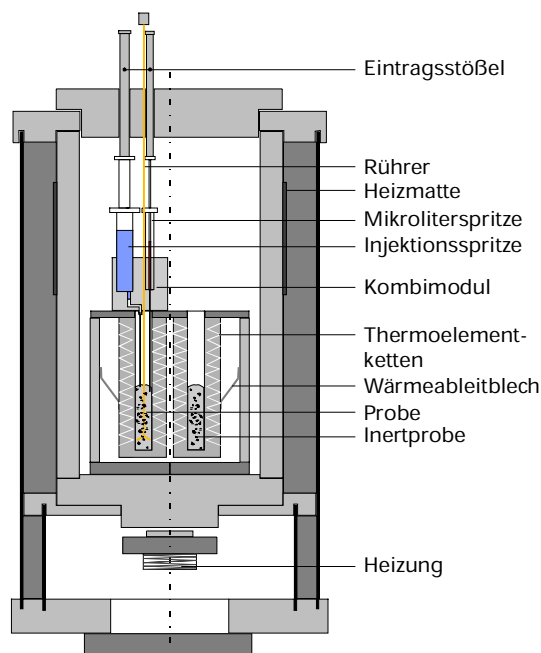


Bild 4.2: Differenzial-Wärmefluss-Kalorimeter (DCA)

#### 4.2.9 Rasterelektronenmikroskopie

Für die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen wurde ein „Environmental Scanning Electron Microscope“ (ESEM) vom Typ Philips XL 30 ESEM-FEG eingesetzt. Im Gegensatz zum konventionellen Rasterelektronenmikroskop müssen die Proben nicht mehr im Hochvakuum getrocknet und mit einer leitfähigen Oberfläche (Metall- oder Kohlenstoff) versehen werden, sondern können in ihrem ursprünglich feuchten Zustand ohne zusätzliche Beschichtung betrachtet werden. Dadurch können Strukturveränderungen in der Probe aufgrund von Dehydratationsvorgängen bzw. Fehlinterpretationen der morphologischen Eigenschaften der Hydratationsprodukte durch Beschichtungen weitestgehend vermieden werden. Die ESEM-Technik ermöglicht es, Proben außerhalb eines Hochvakuums in einem Druckbereich von bis zu zehn Torr zu untersuchen. Wenn Wasserdampf als Probenkammergas verwendet wird, kann in Kombination mit einer Kühlung des Probenisches jede beliebige Luftfeuchte über der Probe eingestellt werden. Bei nahezu gesättigter Wasserdampfatmosphäre können feuchte Proben somit nicht austrocknen. Durch Kondensation von Wasserdampf aus einer übersättigten Atmosphäre ist sogar ein Befeuchten von Proben in der Probenkammer möglich.

Bei frischen oder verzögerten Proben, die noch viel freies Wasser enthalten, sind im Elektronenmikroskop keine klar definierten Oberflächenstrukturen zu identifizieren, da Wasser für den Elektronenstrahl nicht transparent ist. Für eine aussagefähige Beurteilung muss ein Teil des freien Wassers der Probe verdunstet werden. Da in der flüssigen Phase meist größere Mengen gelöster Salze enthalten sind, führt das notwendige Antrocknen im ESEM dazu, dass diese an der Probenoberfläche auskristallisieren. Dieser Belag wurde vor der eigentli-

chen Begutachtung außerhalb des Geräts entfernt oder es wurde eine neue Bruchfläche erzeugt.

Die chemische Zusammensetzung von Gefügestrukturen wurde mit einem energiedispersiven Röntgenspektrometer (EDX) vom Typ DX 4 der Fa. EDAX ermittelt.

#### **4.2.10 Gewinnung von Porenlösung**

Frische noch nicht erstarrte Leimproben wurden zur Gewinnung von Porenlösung mittels Vakuumpumpe über einen Büchnertrichter mit Blaubandfilter ca. 2 Minuten lang abfiltriert. Aus erstarrten bzw. erhärteten Zementsteinen wurde Porenlösung mit Hilfe einer Presse und einer im Bild 4.3 dargestellten Auspressvorrichtung gewonnen.



Bild 4.3: Auspressvorrichtung zur Gewinnung von Porenlösung

Vorversuche haben gezeigt, dass die maximal gewinnbare Lösungsmenge nicht nur vom Hydratationsfortschritt der Proben, sondern auch von der Belastungsgeschwindigkeit beim Pressen abhängig ist. Als besonders günstig hat es sich erwiesen, wenn die Proben bis 1000 kN mit einer Belastungsgeschwindigkeit von 1,7 kN/s und anschließend mit einer Belastungsgeschwindigkeit von 20 kN/s bis insgesamt 3000 kN ausgepresst wurden. Alle Porenlösungen wurden über einen 0,45- $\mu$ m-Teflon-Membranfilter filtriert, mit Argon überspült und in dicht verschließbaren PP-Röhrchen gelagert.

#### **4.2.11 Chemische Analysen**

Der pH-Wert der Porenlösung wurde mit einem pH-Meter mit einer alkalibeständigen Glaselektrode ermittelt. Die Kalibrierung erfolgte über Pufferlösungen mit pH 6,88, pH 9,23 und pH 12,63. Für Werte oberhalb dieses Bereichs standen keine geeigneten Pufferlösungen zur Verfügung und es wurde ein linearer Verlauf angenommen. Nach Bestimmung des pH-Werts wurde ein Teil der Porenlösung mit Salpetersäure chemisch stabilisiert und die Gehalte an K, Na, Ca, Al mit AAS bzw. ICP-MS bestimmt. Am anderen Teil der Lösung wurde der Sulfatgehalt ionenchromatographisch und der TOC-Gehalt (Total Organic Carbon) durch thermisch-katalytische Oxidation/IR-Detektion bestimmt.

#### **4.2.12 Quantitative Bestimmung von 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure**

Die Untersuchungen erfolgten einerseits mit einem UV-Spektrometer Lambda 40 der Fa. Perkin Elmer über einen Wellenlängenbereich von 400 bis 190 nm.

Zusätzlich erfolgte die quantitative Bestimmung von PBTC über die Ermittlung des Anteils an Organo-Phosphat in Anlehnung an [Bay 98a]. Hierbei wurde zunächst der gesamte Phosphoranteil und der Anteil an anorganischem Phosphor bestimmt. Bei der Bestimmung des gesamten Phosphorgehalts wurde der Organo-Phosphor-Anteil von PBTC, durch oxidativen Aufschluss mit Peroxodisulfat in Orthophosphat umgewandelt. Eventuell enthaltene Polyphosphate wurden durch saure Hydrolyse ebenfalls in Orthophosphat umgewandelt. Der gesamte Orthophosphatgehalt wurde dann mittels Molybdänblaumethode photometrisch bestimmt. An einer zweiten Teilprobe wurden dann die anorganischen Polyphosphate durch saure Hydrolyse in Orthophosphat umgewandelt, welches dann ebenfalls über die Molybdänblaumethode photometrisch bestimmt wurde. Die Differenz aus Gesamtorthophosphat und anorganischem Phosphat ergab den Gehalt an Organo-Phosphor, der dann direkt in die PBTC-Konzentration umgerechnet wurde.

#### **4.2.13 Röntgenographische Untersuchungen**

Zur Bestimmung kristalliner Phasen wurden neben den chemischen und mikroskopischen Analysen zusätzlich Röntgenbeugungsanalysen (XRD) durchgeführt. Die Messungen der gepulverten Proben wurden mit einem Bragg-Brentano-Diffraktometer mit  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung im Winkelbereich von 5 bis  $53^\circ 2\theta$  und mit einer Schrittweite von  $0,04^\circ 2\theta$  durchgeführt. Anhand der internationalen PDF-Karten (Powder Diffraction Files) wurden die einzelnen Phasen analysiert. Quantitative Aussagen können aus den Röntgendiffraktogrammen nicht zuverlässig getroffen werden. Das liegt daran, dass die Beugungsintensitäten der auftretenden Kristallphasen von den Absorptionseigenschaften der Phasen beeinflusst werden und nicht immer linear von den Phasengehalten abhängig sind. Zudem können anisotrope Kornformen stengelig oder plattiger Kristalle, wie z. B. Gips und Portlandit, Textureffekte bei der Probenpräparation bewirken und dadurch zu Veränderungen einzelner Reflexintensitäten bei der Röntgenbeugung führen. Die absoluten Intensitäten wurden für halbquantitative Aussagen verwendet. Auf die Anwendung von inneren Standards wurde verzichtet, da aufgrund z. T. sehr geringer Probemengen das Homogenisieren der Gemische und somit die Entnahme einer repräsentativen Probe ein relativ großes Problem darstellte. Daraus abgeleitete quantitative Aussagen wären mit einem großen Fehler behaftet.

#### **4.2.14 IR-Spektroskopie**

IR-Spektren des Langzeitverzögerers und des Wirkstoffs PBTC1 wurden mit einem IR-Spektrometer 1760-X (Infrared Fourier Transform Spectrometer) der Fa. Perkin Elmer über einen Wellenzahlenbereich von 4000 bis  $450\text{ cm}^{-1}$  aufge-

nommen. Zur Aufnahme der IR-Spektren dienten KBr-Presslinge. Zur Gewinnung der KBr-Presslinge wurden 1 bis 3 mg Probe mit 300 mg KBr intensiv in einem Mörser zerkleinert und gemischt. Aus dieser Mischung wurden bei einem Druck von 8 bis 12 t in einem vakuumierten Presswerkzeug Presslinge hergestellt. Die Presslinge wurden 2 Stunden im Trockenschrank bei 80 °C getrocknet. Danach wurden die IR-Spektren aufgenommen.

#### **4.2.15 Ermittlung des Erstarrungsbeginns**

Die Erstarrungsversuche wurden überwiegend an Mörteln mit einem in Bild 4.4 dargestellten modifizierten Vicat-Gerät in Anlehnung an DIN EN 480-2 durchgeführt. Dazu wurde das Fallgewicht des Vicat-Geräts von 300 g auf 1000 g erhöht. Der Zeitpunkt, an dem die Vicat-Nadel ( $\varnothing$  1,13 mm, 1000 g) nur noch bis zu einer Tiefe von rd. 36 mm in den Mörtel eindrang, wurde als Erstarrungsbeginn definiert. Die Erstarrungsversuche an Leimen wurden mit einem üblichen Vicat-Gerät mit einem Fallgewicht von rd. 300 g (s. Bild 4.5) entsprechend DIN EN 196-3 ermittelt. Der Zeitpunkt, an dem die Vicat-Nadel ( $\varnothing$  1,13 mm, 300 g) nur noch bis zu einer Tiefe von rd. 36 mm in den Leim eindrang, galt als Erstarrungsbeginn. Die Lagerung der Vicat-Ringe bis zur Prüfung erfolgte bei 20 °C und 95 % rel. Luftfeuchte gemäß DIN EN 480-2.



Bild 4.4: modifiziertes Vicat-Gerät gemäß DIN EN 480-2, Fallgewicht: 1000 g



Bild 4.5: Vicat-Gerät gemäß DIN EN 196-3, Fallgewicht: 300 g

#### **4.2.16 Ermittlung des Ausbreitmaßes**

Das Ausbreitmaß der Betone wurde entsprechend DIN EN 12350-5 bestimmt.



#### **4.2.17 Ermittlung der Druckfestigkeit**

Die Druckfestigkeit von Mörtel wurde an jeweils 3 Mörtelprismen mit den Abmaßen 40x40x160 mm<sup>3</sup> entsprechend DIN EN 196-1 ermittelt. Die Lagerung bis zum Prüftermin erfolgte gemäß DIN EN 196-1 unter Wasser. Die Druckfestigkeit von Beton wurde an jeweils 3 Würfeln mit einer Kantenlänge von 150 mm entsprechend DIN EN 12390-3 ermittelt. Die Lagerung der Würfel erfolgte, wenn nicht anders angegeben, nach DIN EN 12390-2 (Nationaler Anhang). Demgemäß verblieben die Würfel nach der Herstellung für einen Tag bei ca. 20 °C Raumtemperatur, abgedeckt mit feuchten Jutesäcken, in der Schalung. Anschließend wurden sie 6 Tage in der Nebelkammer bei 20 °C und 100 % rel. Luftfeuchte und dann bis zum vorgesehenen Prüftermin im Klimaraum bei 20 °C und 65 % rel. Luftfeuchte gelagert. Stark verzögerte Probekörper wurden bis zum Ausschalen in der Schalung, abgedeckt mit feuchten Tüchern, bei 20 °C gelagert bzw. teilweise bis zum Prüftermin in der Nebelkammer aufbewahrt.

#### **4.2.18 Quecksilberhochdruckporosimetrie**

Die Porosität der Mörtelmatrix der Betone wurde mit einem „Porosimeter 2000 WS“ in Kombination mit „Macropore unit 120“ der Fa. Carlo Erba Instrumentation gemäß DIN 66133 ermittelt. Die Proben wurden prüfgerecht zerkleinert und 24 Stunden lang über Silika-Gel bei 10<sup>-3</sup> mbar vakuumgetrocknet. Je Probe wurden zwei bis drei Messungen durchgeführt. Der aufzubringende Druck ist bei dem Verfahren umgekehrt proportional zur Porenöffnung. Aus den gemessenen Werten wurde mit Hilfe der Washburn-Gleichung unter der Annahme eines Zylinderporenmodells eine Porenradienverteilung berechnet. Der Randwinkel, den das Quecksilber mit dem Zementstein bildet wurde mit 141,3° und die Oberflächenspannung des Quecksilbers mit 0,48 N/m angesetzt. Die Prüftemperatur betrug 20 °C. Das eingesetzte Porosimeter arbeitete bis zu einem Enddruck von 2000 bar und kann damit Porenradien bis 0,0037 µm erfassen.

#### **4.2.19 Sorption**

Das Sorptionsverhalten des Langzeitverzögerers an den Klinkern K I und K II sowie an den Zementen Z I, Z II, Z III wurde über einen Zeitraum von 7 Tagen durch Bestimmung des Gehalts an organischem Phosphor in der Lösung ermittelt (s. Abschnitt 4.2.12). Zur Untersuchung des Sorptionsverhaltens wurden jeweils 400 g Klinker bzw. Zement in einer 2-l-PE-Flasche eingewogen. Diese wurde dann mit 1500 g vollentsalztem Wasser aufgefüllt. Die Zusatzmittelmengen betrug 2,0 M.-% und 5,0 M.-%. Das Zusatzmittel wurde vor der Wasserzugabe zum Zement im vollentsalzten Wasser aufgelöst bzw. rd. 2 Minuten nach der Wasserzugabe untergemischt. Anschließend wurde das Gemisch ca. 30 Sekunden lang intensiv geschüttelt. Danach wurde die erste Probe entnommen. Anschließend wurde die PE-Flasche in eine Rotationsapparatur eingespannt und die Suspension durch Drehen über Kopf ständig in Bewegung gehalten. Nach 30 min, nach 1, 2, 4, 6, 24 und 48 Stunden sowie nach 4 und 7 Tagen wurde aus der Suspension jeweils eine Probe entnommen und der entsprechende gelöste Wirkstoffgehalt in der abfiltrierten, feststofffreien Lösung, wie in Abschnitt

4.2.12 beschrieben, bestimmt. Die Versuche wurden im Klimaraum bei 20 °C durchgeführt. Die Menge des am Klinker bzw. Zement sorbierten Wirkstoffs wurde aus der Differenz der Konzentration in der abfiltrierten, feststofffreien Lösung und der bekannten eingebrachten Wirkstoffmenge berechnet (s. Tafel A.3).

### 4.3 Untersuchungen an Leimen aus Klinkerphasen sowie Leimen und Mörteln aus technischen Klinkern und Zementen

Zunächst wurde der Einfluss des Langzeitverzögerers auf den Hydratationsverlauf von  $C_3A$ ,  $C_4AF$ ,  $C_3S$ , Gemischen aus  $C_3A$  und Calciumhydroxid (CH) sowie von Gemischen aus  $C_3A$ , Calciumhydroxid (CH), Anhydrit ( $C\bar{S}$ ) und Halbhydrat ( $C\bar{S}H_{0,5}$ ) untersucht. Einen Überblick über die an Klinkerphasen durchgeführten Untersuchungen gibt Tafel 4.1.

Tafel 4.1: Übersicht über Versuche mit Klinkerphasen

Bezeichnung	Zusammensetzung in Masseteilen	Wasser/ Feststoff <sup>1)</sup>	LVZ in M.-% <sup>5)</sup>	XRD	DSC	DCA	ESEM/ EDX
C <sub>3</sub> A-1	C <sub>3</sub> A	1,0	0	X	X	X	X
C <sub>3</sub> A-2			2	X	X	X	X
C <sub>3</sub> A-3			5	X	X	X	X
C <sub>3</sub> A-Ca(OH) <sub>2</sub> -1	C <sub>3</sub> A:Ca(OH) <sub>2</sub> = 3,3		0	X	X	X	X
C <sub>3</sub> A-Ca(OH) <sub>2</sub> -2			2	X	X	X	X
C <sub>3</sub> A-SO <sub>3</sub> -1	C <sub>3</sub> A:SO <sub>3</sub> = 2,6 <sup>2)</sup>		0	X	X	X	X
C <sub>3</sub> A-SO <sub>3</sub> -2			2	X	X	X	X
C <sub>3</sub> A-SO <sub>3</sub> -3			5	X	X	X	
C <sub>3</sub> A-SO <sub>3</sub> -Ca(OH) <sub>2</sub> -1	C <sub>3</sub> A:SO <sub>3</sub> :Ca(OH) <sub>2</sub> = 2,6:1:0,8 <sup>3)</sup>		0	X	X	X	X
C <sub>3</sub> A-SO <sub>3</sub> -Ca(OH) <sub>2</sub> -2			2	X	X	X	X
C <sub>3</sub> A-SO <sub>3</sub> -Ca(OH) <sub>2</sub> -3			5	X	X	X	X
C <sub>3</sub> S-1	C <sub>3</sub> S	0,5	0	X	X	X	X
C <sub>3</sub> S-2			2	X	X	X	X
C <sub>4</sub> AF-1	C <sub>4</sub> AF	1,0	0	X	X	X	X
C <sub>4</sub> AF-2			2	X	X	X	X
C <sub>4</sub> AF-SO <sub>3</sub> -1	C <sub>4</sub> AF:SO <sub>3</sub> = 5,3 <sup>4)</sup>		0	X	X		X
C <sub>4</sub> AF-SO <sub>3</sub> -2			2	X	X		X

<sup>1)</sup> Zusatzmittel wurde dem Wasser angerechnet

<sup>2)</sup>  $C_3A : C\bar{S} : C\bar{S}H_{0,5} = 3 : 1 : 1$

<sup>3)</sup>  $C_3A : C\bar{S} : C\bar{S}H_{0,5} : CH = 3 : 1 : 1 : 0,9$

<sup>4)</sup>  $C_4AF : C\bar{S} : C\bar{S}H_{0,5} = 6 : 1 : 1$

<sup>5)</sup> bezogen auf den Feststoffgehalt

Die Untersuchungen erfolgten zunächst an der reaktivsten Klinkerphase, dem  $C_3A$ , so dass der Einfluss von Langzeitverzögerer auf die Bildung von stabilem

kubischem  $C_3AH_6$  untersucht werden konnte. In einer weiteren Versuchsreihe wurde dem  $C_3A$  rd. 0,3 g CH/g  $C_3A$  in Pulverform zugegeben. Das entsprach in etwa der Menge an CH, die für die vollständige Umsetzung von  $C_3A$  zu calciumreichen hexagonalen C-A-H, z. B.  $C_4AH_{13}$ , notwendig war, so dass der Einfluss des Langzeitverzögerers auf die Bildung calciumreicherer C-A-H ermittelt werden konnte.

Um den Einfluss des Langzeitverzögerers auf die Bildung von Ettringit bzw. Monosulfat zu untersuchen, wurden dem  $C_3A$ , dem  $C_4AF$  und dem Gemisch aus  $C_3A$  und CH jeweils Sulfatträger zugegeben. Dabei handelte es sich immer um ein Gemisch aus gleichen Masseteilen Anhydrit ( $CS$ ) und Halbhydrat ( $CSH_{0,5}$ ). Das  $C_3A/SO_3$ - bzw. das  $C_4AF/SO_3$ -Verhältnis entsprach in etwa denen normaler Portlandzemente (s. Tafel A.2). Das Vermischen von Calciumhydroxid und/oder Sulfatträgern mit  $C_3A$  bzw.  $C_4AF$  sowie das Homogenisieren erfolgte auf dem Rhönrad in dicht verschlossenen Kunststoffbehältern unter Argon. Durch Untersuchungen an reinem  $C_3S$  wurde der Einfluss des Langzeitverzögerers auf die Bildung von C-S-H ermittelt.

Die Leime wurden in Teflonschalen mit einem Teflonspatel unter Argon mit vollentsalztem Wasser angerührt. Das Zusatzmittel wurde im Zugabewasser gelöst zugegeben und auf die jeweilige Wassermenge angerechnet. Die Gesamtmischzeit betrug rd. 2 min. Danach wurden entsprechende Teilmengen des Leims in 50-ml-PE-Weithalsflaschen gefüllt, mit Argon überspült und dicht verschlossen bei 20 °C über Wasser im Exsikkator gelagert. Zum jeweiligen Prüftermin wurde ein Teil der Probe für die ESEM-Untersuchungen entnommen und beim Rest der Probe die Hydratation entsprechend Abschnitt 4.2.6 abgestoppt. Die weiteren Untersuchungen sind in Tafel 4.1 angegeben und im Abschnitt 4.2 erläutert.

Den Untersuchungen an reinen Klinkerphasen folgten Untersuchungen an technischen Klinkern und Zementen. Einen Überblick über die durchgeführten Untersuchungen gibt Tafel 4.2.

Tafel 4.2: Übersicht über Versuche mit Klinkern und Zementen

Bezeichnung <sup>1)</sup>	Bindemittel <sup>2)</sup>	LVZ in M.-% <sup>3)</sup>	Erstarungsbeginn	Druckfestigkeit	Sorption	Porenlösung	XRD	DSC	DCA	ESEM/EDX
			Leim, Mörtel	Mörtel	Leim	Leim	Leim	Leim	Leim	Leim
K I-0 s/n	K I	0	X	X		X	X	X	X	X
K I-1 s/n		1	X	X		X			X	
K I-1,5 s/n		1,5	X	X						
K I-2 s/n		2	X	X	X	X	X	X	X	X
K I-5 s/n		5	X	X	X					
Z I-0 s/n	Z I	0	X	X		X	X	X	X	X
Z I-1 s/n		1	X	X		X			X	
Z I-1,5 s/n		1,5	X	X						
Z I-2 s/n		2	X	X	X	X	X	X	X	X
Z I-5 s/n		5	X	X	X					
K II-0 s/n	K II	0	X	X		X	X	X	X	X
K II-1 s/n		1	X	X		X			X	
K II-1,5 s/n		1,5	X	X						
K II-2 s/n		2	X	X	X	X	X	X	X	X
K II-5 s/n		5	X	X	X					
Z II-0 s/n	Z II	0	X	X		X	X	X	X	X
Z II-1 s/n		1	X	X		X			X	
Z II-1,5 s/n		1,5	X	X						
Z II-2 s/n		2	X	X	X	X	X	X	X	X
Z II-5 s/n		5	X	X						
Z III-0 s/n	Z III	0	X	X						
Z III-1 s/n		1	X	X						
Z III-2 s/n		2	X	X	X					
Z III-5 s/n		5	X	X	X					

<sup>1)</sup> s = sofortige Zugabe des Zusatzmittels im Zugabewasser ; n = nachträgliche Zugabe des Zusatzmittels rd. 2 min nach Wasserzugabe

<sup>2)</sup> Wasser/Bindemittel = 0,50 bzw. 0,25; bei Sorptionsversuchen: Wasser/Bindemittel = 3,75

<sup>3)</sup> bezogen auf die Klinker- bzw. Zementmasse; Zusatzmittel wurde als Wasser angerechnet

Leime wurden im Allgemeinen mit einem Wasser/Bindemittel-Verhältnis von 0,50 und einige Leime insbesondere für Erstarrungsversuche zusätzlich mit einem Wasser/Bindemittel-Verhältnis von 0,25 hergestellt. Die Herstellung erfolgte nach DIN EN 196-3. Die Mörtel waren aus einem Masseteil Bindemittel, drei Masseteilen Normsand und einem halben Masseteil Wasser entsprechend DIN EN 196-1 zusammengesetzt. Das Mischen erfolgte gemäß DIN EN 480-1.

Wie im Abschnitt 2.5 ausgeführt, kann der Zugabezeitpunkt die Wirkungsweise von Zusatzmitteln stark beeinflussen [Dod 64, Ric 83, Urr 87]. Deshalb wurde das Zusatzmittel in den Untersuchungen einerseits im Zugabewasser gelöst zugegeben („s“) und andererseits rd. 2 Minuten nach der Wasserzugabe separat zudosiert („n“). Die zugegebene Menge wurde vollständig auf den Wassergehalt angerechnet. Die Bestimmung des Erstarrungsbeginns der Leime und Mörtel erfolgte nach Abschnitt 4.2.15. Entsprechende Teilmengen des jeweiligen Leims wurden unmittelbar nach der Herstellung in 300-ml-PE-Weithalsflaschen gefüllt. Die vollständig gefüllten Flaschen wurden dicht verschlossen und anschließend in einer Rotationsapparatur bewegt, um ein Entmischen des Leims zu verhindern. Die Proben wurden bei 20 °C und 65 % rel. Luftfeuchte gelagert. Zum jeweiligen Prüftermin wurde ein Teil der Probe für die ESEM-Untersuchungen (Abschnitt 4.2.9) und für die Gewinnung von Porenlösung (Abschnitt 4.2.10) verwendet. Beim Rest der Probe wurde die Hydratation entsprechend Abschnitt 4.2.6 abgestoppt. Die weiteren Untersuchungen sind in Tafel 4.2 angegeben und im Abschnitt 4.2 erläutert.

#### 4.4 Betonversuche mit Langzeitverzögerer

Für alle Betonversuche wurde eine einheitliche mengenmäßige Zusammensetzung verwendet, die in Tafel 4.3 angegeben ist.

Tafel 4.3: Zusammensetzung der Versuchsbetone

Komponente	Einheit	B00	B01	B02	B03	B04
Zement	kg/m <sup>3</sup>	300 (Z III)				
Gesteinskörnung		1784 (Rheinkiesand A32 / B32)				
Wasser		176 <sup>1)</sup>				
Steinkohlenflugasche		50				
Langzeitverzögerer <sup>2)</sup>	M.-%v. z	0	0,5	1,5	2,0	3,0
w/z <sub>eq</sub>	-	0,55 <sup>3)</sup>				

<sup>1)</sup> Zusatzmittel wurde dem Wasser angerechnet

<sup>2)</sup> Zugabe im Zugabewasser

<sup>3)</sup> Anrechnung der Steinkohlenflugasche mit k = 0,4

Die Betonherstellung erfolgte in einem 250-l-Tellermischer bei 20 °C. Die Gesamtmischzeit betrug rd. 2,5 Minuten. Der Frischbeton wies eine Temperatur von rd. 20 °C auf.

Um das Recycling von Restbeton, wie im Abschnitt 2.6.1 beschrieben, zu simulieren, wurden rd. 60 Minuten nach dem Mischvorgang jeweils rd. 130 Liter des Betons B00 mit 1,5 bzw. 3,0 M.-% v. z Langzeitverzögerer vermischt. Das Zusatzmittel wurde rd. eine Minute intensiv untergemischt. Die verzögerten Teilmengen wurden in Behältern luftdicht bei 20 °C gelagert. Nach einer Verzögerungszeit von rd. 24, 48 und 72 Stunden wurde aus den Behältern nach kurzem Aufmischen jeweils rd. 30 Liter langzeitverzögerter Beton entnommen. Direkt

nach der Entnahme wurde das Ausbreitmaß bestimmt.

Im Anschluss daran wurde der langzeitverzögerte Beton mit der 4fachen Menge neuen Frischbetons gleicher Zusammensetzung („Zuladebeton“, rd. 120 Liter B00) vermischt. Diese Vorgehensweise entsprach weitgehend den Vorgaben des Herstellers bei Verwendung des Langzeitverzögerers als Recyclinghilfe für das Frischbetonrecycling (s. Abschnitt 2.6.1). Zusätzlich wurde die Hydratation von langzeitverzögertem Beton nach rd. 72 Stunden alleinig durch Zugabe von 4,0 M.-% v. z eines Erstarrungsbeschleunigers auf Basis von Natriumaluminat „reaktiviert“. Die Zusammensetzung der Recyclingbetone ist in Tafel 4.4 zusammengestellt.

Tafel 4.4: Zusammensetzung der Recyclingbetone

Ausgangs- beton bzw. „Zulade- beton“	Bezeichnung der Recyc- lingbetone	LVZ  in M.-% v. z <sup>1)</sup>	Verzöge- rungs- zeit in h <sup>2)</sup>	Verhältnis ver- zögerter Aus- gangsbeton / „Zuladebeton“	Beschleuniger  in M.-% v. z
B00	B00-1,5-24	1,5	24	1 / 4	--
	B00-3,0-24	3,0			
	B00-1,5-48	1,5	48		
	B00-3,0-48	3,0			
	B00-1,5-72	1,5	72	1 / 4	--
	B00-3,0-72	3,0			
	B00-1,5-72b	1,5		--	4
	B00-3,0-72b	3,0			

<sup>1)</sup> Zugabe rd. 60 Minuten nach Wasserzugabe

<sup>2)</sup> bis zum Vermischen mit Frischbeton („Zuladebeton“ B00)

Von allen Betonen wurden nach Bestimmung des Ausbreitmaßes Würfel mit einer Kantenlänge von 150 mm hergestellt. Die Lagerung der Betone erfolgte nach DIN EN 12390-2 (Nationaler Anhang). Zusätzlich wurden Würfel der besonders stark verzögerten Betone B02, B03, B04 bis zum Prüftermin bei 20 °C und 100% rel. Luftfeuchte in der Nebelkammer gelagert. Im Alter von 2, 7, 28 und 91 Tagen wurden die Würfel auf ihre Druckfestigkeit hin untersucht. Von der Mörtelmatrix der Betone wurde die Porengrößenverteilung entsprechend Abschnitt 4.2.18 ermittelt.

#### **4.5 Bindung von Calcium durch den Langzeitverzögerer**

Wie in den Abschnitten 2.6.2 und 2.6.3 beschrieben, kann PBTC im alkalischen Milieu Metall-Ionen komplexieren [Bie 93]. In [Pat 90, Pat 91, Pat 96, Lan 98] wird vermutet, dass die hydratationsverzögernde Wirkung von PBTC auf der Reaktion mit Calciumionen beruht. Wahrscheinlich bildet sich dabei schwer

lösliches Calciumphosphonat [Bie 93, Bay 98, Fro 98, Ric 02, Ric 02a]. Weitere Einzelheiten, z. B. über die Zusammensetzung und Eigenschaften dieser Verbindung liegen bislang nicht vor. Aufgrund der im Verhältnis zum Zement sehr geringen Einsatzmengen an Langzeitverzögerer sowie der starken Sorption an den Partikeloberflächen ist der Nachweis und die isolierte Betrachtung von Calciumphosphonat im Zementleim nahezu unmöglich. Deshalb wurde Calciumphosphonat separat synthetisiert, indem eine feststofffreie an Calciumhydroxid gesättigte Lösung unter ständigem Rühren mit Langzeitverzögerer (50 %ige Zusatzmittellösung, 288 mmol PBTC/l) vermischt wurde. Dabei wurde der Gehalt an Langzeitverzögerer schrittweise erhöht. Das Gemisch wurde mittels Vakuumpumpe über einen Büchnertrichter mit Blaubandfilter filtriert. Der Filtrerrückstand wurde anschließend bei 40 °C bis zur Massekonstanz getrocknet und die Zusammensetzung mittels Röntgenbeugung, Röntgenfluoreszenzanalyse, IR-Spektroskopie und ESEM/EDX, wie in Abschnitt 4.2 beschrieben, untersucht. Der Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff wurde durch eine Elementaranalyse ermittelt.

## **5 Darstellung und Erörterung der Untersuchungsergebnisse**

### **5.1 Nachweis bzw. Identifizierung des Langzeitverzögerers**

Vom Langzeitverzögerer wurden jeweils drei im Abstand von rd. 6 Monaten erhaltene Proben, wie im Abschnitt 4.2 beschrieben, untersucht. Die Ergebnisse für jede Lieferung sind in der Tafel A.3 zusammengefasst. Im Bild B.2 sind die IR-Spektren der drei verschiedenen Lieferungen des Langzeitverzögerers dargestellt. Die Spektren sind nahezu identisch. Das IR-Spektrum vom Basiswirkstoff PBTC1 ist in Bild B.3 dargestellt. Ein Vergleich der Spektren vom Langzeitverzögerer (Bild B.2) und vom Basiswirkstoff (Bild B.3) zeigt, dass der Langzeitverzögerer hauptsächlich aus 2-**Phosphonob**utan-1-2-4-**tri**carbonsäure (PBTC1) bestand. Die Bilder stellen qualitativ zu beurteilende Ergebnisse dar. Die Untersuchungen nach dem in Abschnitt 4.2.12 beschriebenen Verfahren zur Bestimmung von Organo-Phosphat ergaben, dass der Langzeitverzögerer rd. 15 M.-% PBTC enthielt. Der Basiswirkstoff PBTC1 wies dagegen ein PBTC-Gehalt von rd. 43 M.-% auf. Die Untersuchungen der drei verschiedenen Lieferungen der handelsüblichen Betonzusatzmittel haben gezeigt, dass das Zusatzmittel nur eine geringe Streubreite bezüglich der erfassten physikalischen Daten aufwies.

Bei den UV-spektroskopischen Untersuchungen ergaben sich, trotz mehrfacher Messungen verschiedener Konzentrationen, keine charakteristischen Peaklagen, so dass der Wirkstoff mit dieser Methode weder quantitativ noch qualitativ beurteilt werden konnte.

### **5.2 Einfluss des Langzeitverzögerers auf die Hydratation einzelner Klinkerphasen**

Die Bilder zur Ergebnisdarstellung in den Abschnitten 5.2 und 5.3 befinden sich im Anhang B. Da die komplexen Bilder eine zeitliche Abfolge der Hydratation darstellen, erleichtert die vollständige Darstellung der Bilder im Anhang B einen Vergleich der Untersuchungsergebnisse untereinander.

#### **5.2.1 Einfluss des Langzeitverzögerers auf die Hydratationswärmeentwicklung**

Die mit dem im Bild 4.2 dargestellten Differenzialkalorimeter (DCA) nach Abschnitt 4.2.8 ermittelte Hydratationswärmeentwicklung der Klinkerphasen sowie von Gemischen aus Klinkerphasen mit CH und/oder Sulfatträgern entsprechend Tafel 4.1 ist im Bild B.4 im Anhang B dargestellt. Um den Einfluss von LVZ auf die Anfangsreaktionen besser erkennbar zu machen, wurde bei der Darstellung der Hydratationswärmerate zwischen dem Zeitraum bis zu einer Stunde und dem darauffolgenden bis zu 72 Stunden maßstäblich differenziert. Beim Vergleich einzelner Messungen mit unterschiedlicher Feststoffzusammensetzung ist zu beachten, dass die jeweilige Hydratationswärmerate bzw. -menge auf die gesamte Feststoffmenge bezogen ist.



Das zementfein gemahlene  $C_3A$  ( $C_3A$ -1) reagierte unter heftiger Wärmeentwicklung mit dem Zugabewasser. Die maximale Hydrationswärmerate wurde nach rd. 10 Minuten erreicht und betrug rd. 1240 J/(g·h). Danach fiel die Hydrationswärmerate kontinuierlich ab. Es zeigte sich, dass bei Zugabe von LVZ zu  $C_3A$  ( $C_3A$ -2 mit 2 M.-%,  $C_3A$ -3 mit 5 M.-%) die maximale Hydrationswärmerate im Vergleich zur  $C_3A$ -Hydratation ohne LVZ ( $C_3A$ -1) um rd. 50 % vermindert war. Nach der Anfangsreaktion fiel die Wärmerate bei den Leimen mit LVZ deutlich langsamer ab, als bei dem Referenzleim ohne Zusatzmittel. Die Zugabe von 2 bzw. 5 M.-% LVZ führte über 72 Stunden betrachtet zu einer Erhöhung der Hydrationswärmemenge um rd. 85 J/g  $C_3A$ . Auch in [Lan 98] führte der gleiche Langzeitverzögerer zu einer Verringerung der Wärmerate in der Prä-Induktionsperiode. Allerdings wurde dort nach rd. 1,25 Stunden ein weiterer schwächerer Hydrationswärmepeak beobachtet.

Die Zugabe von 0,3 g  $Ca(OH)_2$ /g  $C_3A$  (Probe  $C_3A$ - $Ca(OH)_2$ -1) führte, im Vergleich zu Probe  $C_3A$ -1, zu einer Verminderung der Hydrationswärmerate in den ersten Minuten. Danach fiel die Hydrationswärmerate wesentlich langsamer ab als bei der Probe  $C_3A$ -1. Bezogen auf den im Gemisch vorhandenen Anteil an  $C_3A$  von rd. 77 M.-% wurden nach 72 Stunden je Gramm  $C_3A$  rd. 800 J, also deutlich mehr Hydrationswärme als bei Probe  $C_3A$ -1, freigesetzt. Durch die Zugabe von 2 M.-% LVZ ( $C_3A$ - $Ca(OH)_2$ -2) wurde die maximale Hydrationswärmerate, die ebenso wie beim Leim ohne LVZ nach rd. 10 Minuten auftrat, um rd. 70 % verringert. Im Zeitraum von 5 bis 20 Stunden lag die Hydrationswärmerate der Probe mit LVZ über der der Referenzprobe ohne LVZ. Nach 72 Stunden lag die freigesetzte Wärmemenge bezogen auf das Feststoffgemisch in etwa 40 J/g unter der Wärmemenge der Probe ohne Zusatzmittel.

Wie aus dem Kurvenverlauf der Probe  $C_3A$ - $SO_3$ -1 hervorgeht, führte die Zugabe von Sulfatträgern zu  $C_3A$  zu einer deutlich geringeren Hydrationswärmeentwicklung als bei den oben beschriebenen Versuchen ohne LVZ. Nach der im Vergleich zu  $C_3A$ - $Ca(OH)_2$ -1 früher auftretenden Anfangsreaktion fiel die Wärmerate zunächst ab, stieg dann wieder an und erreichte etwa eine halbe Stunde nach Wasserzugabe ein zweites Maximum. Wie eigene Untersuchungen ergaben, war das hauptsächlich auf die Hydratation der Sulfatträger zu Gips zurückzuführen. Die Zugabe von 2 M.-% LVZ ( $C_3A$ - $SO_3$ -2) führte im Vergleich zur Referenzprobe ohne LVZ ( $C_3A$ - $SO_3$ -1) zu einer doppelt so hohen und die Zugabe von 5 M.-% LVZ ( $C_3A$ - $SO_3$ -3) zu einer 4-mal höheren Hydrationswärmerate in den ersten Minuten. Bezogen auf den  $C_3A$ -Anteil von rd. 60 M.-% entsprach die maximale Hydrationswärmerate von  $C_3A$ - $SO_3$ -3 mit etwa 1125 J/(g·h) nahezu der von  $C_3A$ -1. Nach diesen Anfangsreaktionen blieb die Wärmemenge im Untersuchungszeitraum von bis zu 72 Stunden nahezu konstant. Ein derartiger durch LVZ hervorgerufener Anstieg der Hydrationswärmerate in der Prä-Induktionsperiode ist in der Literatur bislang nicht dokumentiert (s. Abschnitt 2.6.3). In [Kin 89] wurde die Hydrationswärmeentwicklung von  $C_3A$ -Gips-Gemischen

(4 g  $C_3A$  + 7,82 g Gips) durch einen ähnlichen Langzeitverzögerer nur verzögert.

Bei der Hydratation von  $C_3A-SO_3-Ca(OH)_2-1$  trat, im Vergleich zu den anderen  $C_3A$ -haltigen Leimen, die geringste Hydratationswärmeentwicklung auf. Bezogen auf den  $C_3A$ -Anteil von rd. 51 M.-% entsprach die maximale Hydratationswärmerate in etwa der von  $C_3A-SO_3-1$ . Nach der Erstreaktion fiel die Hydratationswärmerate zunächst ab, stieg nach rd. 40 Minuten wieder an und erreichte nach rd. einer Stunde ein zweites Maximum. Im Anschluss daran blieb die Hydratationswärmemenge bis zu 72 Stunden konstant. Die Zugabe von 2 und 5 M.-% LVZ führte im Vergleich zum Referenzleim ohne Zusatzmittel jeweils nur zu geringfügig höheren Hydratationswärmeraten in der ersten halben Stunde.

Die Hydratationswärmeentwicklung der Probe  $C_3S-1$  entsprach den Ausführungen in Abschnitt 2.1.2. Nach der Erstreaktion mit Wasser in der Prä-Induktionsperiode folgte eine Induktionsperiode von rd. 3 Stunden. Danach stieg die Hydratationswärmerate wieder an und erreichte rd. 10 Stunden nach Wasserezugabe ein Maximum. Die Zugabe von 2 M.-% LVZ ( $C_3S-2$ ) führte zu einer verstärkten Anfangsreaktion. Das deckt sich mit den Beobachtungen in [Lan 98], worin die verstärkte Anfangsreaktion auf die schnelle Bildung von Chelatkomplexen zurückgeführt wird. Bis zu 72 Stunden wurde keine weitere Hydratationswärme freigesetzt.

Die Probe  $C_4AF-1$  reagierte im Vergleich zu  $C_3A-1$  sehr träge. Durch die Zugabe von 2 M.-% LVZ ( $C_4AF-2$ ) wurde die Hydratationswärmeentwicklung in der ersten halben Stunde verringert. Im weiteren Verlauf wurde nahezu die gleiche Wärmemenge wie bei der Referenzprobe ohne LVZ freigesetzt.

### **5.2.2 Rasterelektronenmikroskopische Gefügeuntersuchungen an Klinkerphasen**

In Bild B.5 bis Bild B.20 im Anhang B sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen dargestellt, die die Gefügeentwicklung der einzelnen Versuchsleime aus Klinkerphasen während der Hydratation dokumentieren. Die Aufnahmen erfolgten bis auf wenige Ausnahmen jeweils nach 3 Minuten, also direkt nach dem Mischen, nach 6 und 24 Stunden sowie im Alter von 4 und 28 Tagen. Besonders stark verzögerte Proben, z. B.  $C_3S-2$ , wurden z. T. bis zu einem Alter von 365 Tagen rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Je Untersuchungszeitpunkt ist i. d. R. jeweils eine Aufnahme in 2500facher und eine weitere in 10000facher Vergrößerung dargestellt. Die beschriebenen Hydratationsprodukte wurden mittels EDX-Analyse verifiziert.

Wie Bild B.5 zeigt, entstanden bei der Probe  $C_3A-1$  unmittelbar nach der Wasserezugabe auf der  $C_3A$ -Oberfläche blättchen- bzw. folienförmige xenomorphe hexagonale C-A-H und kubische C-A-H. Im weiteren Verlauf wandelten sich die hexagonalen C-A-H nahezu vollständig in kubisches  $C_3AH_6$  (Hydrogranat) in

Form von überwiegend ideomorphen Deltoidikositetraedern um. Die Zugabe von 2 M.-% LVZ ( $C_3A$ -2) bzw. 5 M.-% LVZ ( $C_3A$ -3), dargestellt im Bild B.6 bzw. Bild B.7, führte zu einer verstärkten Bildung von hexagonalen C-A-H. Kubische C-A-H konnten nicht beobachtet werden. Mit zunehmender Menge an LVZ erscheinen die Hydratationsprodukte schlechter kristallisiert und deutlich kleiner ausgebildet.

Bei der Hydratation von  $C_3A$  in Anwesenheit von  $Ca(OH)_2$  ( $C_3A$ - $Ca(OH)_2$ -1) konnten bis zu 4 Tagen hauptsächlich hexagonale C-A-H beobachtet werden (Bild B.8). Im Alter von 28 Tagen lag neben hexagonalen C-A-H auch kubisches  $C_3AH_6$  vor. Dagegen konnten in Anwesenheit von 2 M.-% LVZ ( $C_3A$ - $Ca(OH)_2$ -2) bis zu 28 Tagen keine kubischen Hydratphasen beobachtet werden (Bild B.9).

Bei der Hydratation der Probe  $C_3A$ - $SO_3$ -1, dargestellt im Bild B.10, bildete sich unmittelbar nach Wasserzugabe feinkörniger primärer Ettringit. Das als Sulfat-träger verwendete Anhydrit und Halbhydrat hydratisierte zu langnadeligen Gipskristallen. Für eine vollständige Umsetzung von  $C_3A$  zu Ettringit entsprechend (Gl. 3) werden in etwa 0,89 g  $SO_3$ /g  $C_3A$  benötigt. Zur Verfügung standen rd. 0,38 g  $SO_3$ /g  $C_3A$  (s. Tafel 4.1). Deshalb lag nach 28 Tagen neben Ettringit auch Monosulfat vor. Wie Bild B.11 zeigt, führte die Zugabe von 2 M.-% LVZ ( $C_3A$ - $SO_3$ -2) in den ersten Minuten zu einer verstärkten Bildung von primärem Ettringit. Die Ettringitkristalle erscheinen in der Aufnahme nach 3 Minuten bereits wesentlich länger als bei  $C_3A$ - $SO_3$ -1. Danach veränderte sich das Gefüge über den gesamten Untersuchungszeitraum von 28 Tagen nur unwesentlich. Selbst die sonst schnell ablaufende Hydratation von Anhydrit und Halbhydrat zu Gips wurde nahezu vollständig blockiert.

Die im Bild B.12 dargestellte Hydratation von  $C_3A$ - $SO_3$ - $Ca(OH)_2$ -1 lief im Vergleich zur Probe  $C_3A$ - $SO_3$ -1 langsamer ab. Im Alter von 28 Tagen konnte kaum Monosulfat beobachtet werden. Ein Vergleich zwischen Bild B.12 und Bild B.13 bzw. Bild B.14 zeigt, dass die Zugabe von 2 M.-% LVZ ( $C_3A$ - $SO_3$ - $Ca(OH)_2$ -2) bzw. 5 M.-% LVZ ( $C_3A$ - $SO_3$ - $Ca(OH)_2$ -3) zu keiner so deutlich stärkeren Ettringitbildung führte, wie sie bei der Hydratation der Probe  $C_3A$ - $SO_3$ -2 beobachtet wurde. Die Bildung von Gips aus Anhydrit und Halbhydrat wurde, wie auch bei  $C_3A$ - $SO_3$ -2, durch den Langzeitverzögerer über den gesamten Untersuchungszeitraum von 28 Tagen nahezu verhindert.

Die Aufnahmen im Bild B.15 zeigen den Hydratationsverlauf von  $C_3S$  ( $C_3S$ -1). Nach den Anfangsreaktionen in der Prä-Induktionsperiode und einer Induktionsperiode von rd. 3 Stunden konnten nach rd. 6 Stunden die ersten spitznadeligen C-S-H-Phasen beobachtet werden. Mit fortschreitender Hydratation verhakt bzw. verfilzten die C-S-H-Phasen miteinander und bildeten ein dichtes Gefüge aus. In den Aufnahmen nach 28 Tagen (2500fach) ist das bei der Hydratation von  $C_3S$  entstehende  $Ca(OH)_2$  in Form von pseudo-hexagonalen Kristallen erkennbar. Wie die Aufnahmen von der Probe  $C_3S$ -2 in Bild B.16 zeigen, führte

die Zugabe von 2 M.-% LVZ zu einer völligen Blockierung der  $C_3S$ -Hydratation. Selbst nach 180 Tagen waren auf den Oberflächen der Klinkerphasen kaum Hydratationsprodukte zu erkennen. Die Leime wiesen nach dieser Zeit eine weiche Konsistenz, wie unmittelbar nach der Wasserzugabe, auf. Nach einer Hydratationsdauer von einem Jahr war die Probe  $C_3S$ -2 erhärtet. Wie aus Bild B.16 hervorgeht, wies das Gefüge von Probe  $C_3S$ -2 im Alter von einem Jahr neben, infolge des Hydratationsfortschritts sehr dichten Strukturen auch vereinzelt relativ poröse Strukturen auf. In diesen Bereichen lagen wenig hydratisierte  $C_3S$ -Partikel vor.

Bei der Hydratation der Probe  $C_4AF$ -1, dargestellt in Bild B.17, bildeten sich die gleichen Hydratationsprodukte wie bei der Hydratation von  $C_3A$ -1 (Bild B.5). Im Vergleich zum  $C_3A$  liefen die Reaktionen deutlich langsamer ab. Zuerst bildeten sich xenomorphe hexagonale C-A-H, die sich im weiteren Verlauf in Hydrograte ( $C_3AH_6$ ) umwandelten. Die im Bild B.18 dargestellte Probe  $C_4AF$ -2 mit 2 M.-% LVZ wies im Vergleich zu Probe  $C_4AF$ -1 eine etwas schwächere Anfangsreaktion, anschließend jedoch eine verstärkte Bildung von hexagonalen C-A-H auf. Wie auch bei der Probe  $C_3A$ -2 konnte eine Umwandlung hexagonaler C-A-H, z. B.  $C_4AH_{13}$ , in die kubische Hydratform  $C_3AH_6$  nicht beobachtet werden.

Der Verlauf der Hydratation von Probe  $C_4AF-SO_3$ -1 (Bild B.19) ist in etwa mit dem der Proben  $C_3A-SO_3$ -1 und  $C_3A-SO_3-Ca(OH)_2$ -1 vergleichbar. Nach der Wasserzugabe bildete sich feinkörniger primärer Ettringit auf der  $C_4AF$ -Oberfläche und das als Sulfatträger zugegebene Anhydrit und Halbhydrat hydratisierte zu langnadeligen Gipskristallen. Nach 28 Tagen zeigen die Aufnahmen hauptsächlich Monosulfat und geringe Mengen an Ettringit. Wie Bild B.20 zeigt, beeinträchtigte die Zugabe von 2 M.-% LVZ die Bildung von primärem Ettringit nicht, verzögerte jedoch die Hydratation von Anhydrit und Halbhydrat zu Gips im Vergleich zu Probe  $C_4AF-SO_3$ -1 deutlich. Nach 28 Tagen lagen, wie auch bei der Probe  $C_4AF-SO_3$ -1, hauptsächlich Monosulfat und Ettringit vor. Augenscheinlich beeinflusste der LVZ die Hydratation der Probe  $C_4AF-SO_3$ -2 in gleicher Weise wie die Hydratation der Probe  $C_3A-SO_3$ -2.

EDX-Analysen wurden an nahezu allen in diesem Abschnitt aufgeführten Proben durchgeführt. Jedoch nur bei der stark verzögerten Probe  $C_3S$ -2, deren Oberflächen nahezu frei von Hydratationsprodukten war, konnten Hinweise auf eine die Verzögerung auslösende organische Verbindung festgestellt werden. Die jeweils mit mindestens 3 Punktanalysen untersuchten Bereiche sind in Bild B.15 und Bild B.16 markiert. Die Ergebnisse der EDX-Analysen sind in Tafel A.4 zusammengestellt. Der jeweilige Bereich (a) war bei Probe  $C_3S$ -1 und  $C_3S$ -2 nahezu identisch zusammengesetzt. Bei der mit 2 M.-% LVZ verzögerten Probe  $C_3S$ -2 existierten jedoch auch Bereiche (b), die höhere Gehalte an Sauerstoff und zusätzlich Kohlenstoff und Phosphor aufwiesen. Das weist auf eine phosphorhaltige organische Verbindung auf der Partikeloberfläche hin. Das Kohlenstoff/Phosphor-Verhältnis in den Bereichen (b) lag zwischen 2,7 und 2,9 und

entsprach somit in etwa dem Kohlenstoff/Phosphor-Verhältnis des LVZ von rd. 2,7. Es muss davon ausgegangen werden, dass es sich bei den Bereichen (b) um Bereiche handelt, in denen sich das Zusatzmittel angereichert hatte. Bei den Calciumaluminaten konnten mittels EDX derartige organische Verbindungen, aufgrund der durch die z. T. verstärkte Bildung von hexagonalen C-A-H stark vergrößerten Oberflächen, nicht nachgewiesen werden.

### **5.2.3 Röntgenographische Untersuchungen**

Im Bild B.21 bis Bild B.37 im Anhang B sind für jeden in Tafel 4.1 aufgeführten Versuchsleim jeweils vier Röntgendiffraktogramme dargestellt, die zu verschiedenen Hydratationszeiten entsprechend Abschnitt 4.2.13 aufgenommen wurden. In den Röntgendiffraktogrammen sind mindestens die zwei stärksten Reflexe der jeweils auftretenden Phasen gekennzeichnet. Zur besseren Orientierung sind die Glanzwinkel der zwei stärksten Reflexe jeder Phase und die absoluten Intensitäten für den jeweils stärksten Reflex (100 %) in Tafel A.5 zusammengestellt. Auf eine Auswertung der Reflexintensitäten von Portlandit (CH) wurde verzichtet, da Vorzugsorientierungen eine starke Verfälschung der Reflexintensitäten bewirkten. Die plattige Morphologie der Portlandit-Kristalle führte zu Textureffekten bei der Probenpräparation, so dass in einigen Fällen der 74-%-Reflex bei  $18,1^\circ 2\theta$  deutlich stärker war als der entsprechende 100-%-Reflex bei  $34,1^\circ 2\theta$ .

Wie in Abschnitt 2.1.1 beschrieben, existiert zwischen Calciumaluminatferrihydraten und Calciumaluminathydraten eine Mischkristallreihe, in der Eisen durch Aluminium weitgehend ersetzt werden kann. Für Calciumaluminatferrihydrate existieren jedoch kaum PDF-Karten, so dass zu deren Identifizierung die PDF-Karten der Calciumaluminathydrate herangezogen wurden. Zusätzlich zu den in den Bildern angegebenen vier Hydratationszeiten enthält Tafel A.5 auch die absoluten Intensitäten weiterer Prüftermine.

Bei der Probe  $C_3A-1$ , dargestellt im Bild B.21, traten bereits nach 3 Minuten Hydratationszeit deutliche Reflexe von kubischen C-A-H ( $C_3AH_6$ ) auf, die sich im weiteren Hydratationsverlauf verstärkten. Reflexe von hexagonalen C-A-H wurden nicht festgestellt. Bei Probe  $C_3A-2$  (Bild B.22), die 2 M.-% LVZ enthielt, bildete sich deutlich weniger  $C_3AH_6$ . Dafür waren ab rd. 30 Minuten bereits Reflexe von hexagonalem  $C_2AH_8$  und calciumreicheren C-A-H mit unterschiedlichen Wassergehalten, z. B.  $C_4AH_{11-13}$ , zu erkennen. Die Intensität der Reflexe von C-A-H nahmen mit fortschreitender Hydratation zu. Bei Zugabe von 5 M.-% LVZ ( $C_3A-3$ ), dargestellt im Bild B.23, entstanden fast ausschließlich hexagonale C-A-H. Im Vergleich zur Probe  $C_3A-1$  wurde bei den Proben  $C_3A-2$  und  $C_3A-3$  deutlich mehr  $C_3A$  umgesetzt.

Bis zum Alter von 24 Stunden bildeten sich bei der Probe  $C_3A-Ca(OH)_2-1$  (Bild B.24) zunehmend sowohl kubische und als auch hexagonale C-A-H. CH förderte

den Umsatz von  $C_3A$ . Bereits nach 4 Tagen war das  $C_3A$  fast vollständig hydratisiert. Während die Intensitäten für  $C_3AH_6$  bei der Probe  $C_3A$ -1 bis zum 28. Tag anstiegen, fielen diese bei Probe  $C_3A$ -Ca(OH)<sub>2</sub>-1 bereits nach etwa 4 Tagen wieder ab. Das kubische  $C_3AH_6$  wandelte sich unter Aufnahme von Calcium und Wasser zu hexagonalem  $C_4AH_{11-13}$  um, was den überproportionalen Anstieg der entsprechenden Beugungsreflexe erklärt. Im Vergleich zu Probe  $C_3A$ -Ca(OH)<sub>2</sub>-1 bildeten sich bei Probe  $C_3A$ -Ca(OH)<sub>2</sub>-2 (Bild B.25) bis zu rd. 6 Stunden deutlich mehr hexagonale C-A-H und weniger kubisches  $C_3AH_6$ . Wie auch bei Probe  $C_3A$ -Ca(OH)<sub>2</sub>-1 beobachtet, wandelte sich  $C_3AH_6$  allerdings schon nach rd. 6 Stunden in  $C_4AH_{11-13}$  um. Diese Umwandlung ist exotherm [Tay 97] und spiegelt sich in der zeitgleich auftretenden erhöhten Hydratationswärmerate wieder (s. Abschnitt 5.2.1 und Bild B.4). Im Vergleich zu Probe  $C_3A$ -Ca(OH)<sub>2</sub>-1 wurde der  $C_3A$ -Umsatz durch den LVZ deutlich verringert.

Wie die Röntgendiffraktogramme der Probe  $C_3A$ -SO<sub>3</sub>-1 im Bild B.26 zeigen, bildete sich unmittelbar nach der Wasserzugabe Ettringit. Anhydrit bildete mit Wasser innerhalb der ersten Minuten Halbhydrat und war bereits 3 Minuten nach Wasserzugabe nicht mehr nachweisbar. Das betraf alle Proben, bei denen Anhydrit (C $\bar{S}$ ) eingesetzt wurde. Halbhydrat (C $\bar{S}H_{0,5}$ ) wandelte sich innerhalb von 6 Stunden nahezu vollständig zu Gips (C $\bar{S}H_2$ ) um. Bis zu 4 Tagen bildete sich unter Verbrauch von  $C_3A$  und Gips fast ausschließlich Ettringit. Danach entstand hauptsächlich Monosulfat. Bereits gebildeter Ettringit wandelte sich teilweise in Monosulfat um.

Zu Beginn der Hydratation bildete sich bei der Probe  $C_3A$ -SO<sub>3</sub>-2, die 2 M.-% LVZ enthielt, im Vergleich zur Probe  $C_3A$ -SO<sub>3</sub>-1 wesentlich mehr Ettringit (Bild B.27). Bis auf die Bildung geringer Mengen an Gips und Monosulfat fanden bis zu 28 Tagen kaum weitere Hydratationsreaktionen statt. Bei Probe  $C_3A$ -SO<sub>3</sub>-3, dargestellt im Bild B.28, bildete sich im Vergleich zu Probe  $C_3A$ -SO<sub>3</sub>-2 innerhalb von einer Stunde mehr Ettringit. Dann fanden bis zum 28. Tag keine weiteren Hydratationsreaktionen mehr statt.

Bei der Probe  $C_3A$ -SO<sub>3</sub>-Ca(OH)<sub>2</sub>-1 (Bild B.29) wandelte sich Halbhydrat innerhalb von 6 Stunden zu Gips um. Nach sechs Stunden traten Reflexe von Ettringit auf, die sich bis zum 28. Tag verstärkten. Im Vergleich zu  $C_3A$ -SO<sub>3</sub>-1 wurde weniger  $C_3A$  umgesetzt. Die Röntgendiffraktogramme der Probe  $C_3A$ -SO<sub>3</sub>-Ca(OH)<sub>2</sub>-2 (Bild B.30) bzw. der Probe  $C_3A$ -SO<sub>3</sub>-Ca(OH)<sub>2</sub>-3 (Bild B.31) sind nahezu identisch. Bis zum 28. Tag wurde weniger Ettringit als bei der Probe ohne LVZ gebildet. Wie bei allen anderen Proben, die Sulfatträger und LVZ enthielten, lag selbst nach 28 Tagen noch Halbhydrat vor.

Ein Vergleich der Röntgendiffraktogramme in Bild B.32 mit denen in Bild B.33 macht deutlich, dass LVZ die Hydratation von  $C_3S$  bis zu 180 Tagen vollständig blockierte. Nach einem Jahr wies die Probe mit LVZ ( $C_3S$ -2) noch deutliche Reflexe von unhydratisiertem  $C_3S$  auf, während bei der unverzögerten Probe  $C_3S$

nahezu vollständig abgebaut war (s. Tafel A.5).

Bei der Probe  $C_4AF$ -1 im Bild B.34 zeigten sich nach 4 Tagen hauptsächlich Reflexe von kubischem  $C_3AH_6$ , die sich bis zum 28. Tag weiter verstärkten. Wie die Diffraktogramme der Probe  $C_4AF$ -2 im Bild B.35 belegen, führte die Zugabe von LVZ zu einer verstärkten Bildung hexagonaler C-A-H, wie z. B.  $C_4AFH_{13}$ , wie sie auch bei den Proben  $C_3A$ -2 und  $C_3A$ -Ca(OH)<sub>2</sub>-2 beobachtet wurde.

Wie Bild B.36 zeigt, konnten bei der Probe  $C_4AF$ -SO<sub>3</sub>-1 bis auf die schnelle Umwandlung von Halbhydrat zu Gips und eine geringe Ettringitbildung bis zu 4 Tagen kaum weitere Hydratationsreaktionen beobachtet werden. Nach 28 Tagen wurden starke Beugungsintensitäten für Monosulfat und Ettringit detektiert. Bei Zugabe von 2 M.-% LVZ ( $C_4AF$ -SO<sub>3</sub>-2) traten deutliche Reflexe von Ettringit mit schwacher Intensität bereits nach etwa 6 Stunden auf (Bild B.37). Nach 4 Tagen lagen immer noch Restmengen an Halbhydrat vor. Wie bei der Probe  $C_4AF$ -SO<sub>3</sub>-1 wurden nach 28 Tagen starke Beugungsintensitäten für Monosulfat und Ettringit ermittelt.

#### **5.2.4 Dynamische Differenzkalorimetrie**

Die Ergebnisse der DSC-Untersuchungen sind im Bild B.38 bis Bild B.54 im Anhang B dargestellt. Die auftretenden Phasen wurden anhand der extrapolierten Anfangstemperatur entsprechender Entwässerungsreaktionen nach Tafel A.6 im Anhang A definiert (s. Abschnitt 4.2.7).

Wie die DSC-Meßkurven im Bild B.38 zeigen, entstand bei der Probe  $C_3A$ -1 hauptsächlich kubisches  $C_3AH_6$  (Hydrogranat). In Anwesenheit von 2 M.-% LVZ ( $C_3A$ -2) bildeten sich bis zu 4 Tagen deutlich weniger  $C_3AH_6$ , dafür jedoch mehr hexagonale C-A-H (Bild B.39). Neben den in der Röntgenbeugung bereits festgestellten hexagonalen Phasen, wie z. B.  $C_2AH_8$  und  $C_4AH_{11-13}$ , zeigte sich ein sich bis zu 4 Tagen verstärkender Entwässerungspeak unter 100 °C, der sich z. T. mit dem Peak von  $C_2AH_8$  überlagerte. Ähnliche Entwässerungspeaks unter 100 °C wurden auch in [Mil 77, Ram 78, Ser 80, Mon 83, Edm 88] beobachtet. In [Mil 77, Ser 80] wurde vermutet, dass es sich dabei um durch organische Zusatzmittelwirkstoffe stabilisiertes  $C_4AH_{19}$  handelt. Bei [Ram 78, Mon 83] traten derartige Peaks auch bei der normalen  $C_3A$ -Hydratation auf. Sie wurden auf die Desorption von an hexagonalen C-A-H gebundenem Wasser zurückgeführt. Die gleichzeitig neben rd. 85 °C bei rd. 285 °C und rd. 530 °C auftretenden Wärmestönungen, die sich z. T. mit dem Entwässerungsbeginn von  $C_3AH_6$  überlagern, lassen den Schluss zu, dass es sich hierbei um  $CAH_{10}$  handelte [Edm 88, Tay 97]. Kristallines  $CAH_{10}$  weist i. A. in der Röntgenbeugung einen starken Reflex bei rd. 6,17 °2θ auf [But 78, Edm 88]. Das hier vorliegende  $CAH_{10}$  war röntgenamorph. Im Zeitraum von 4 bis 28 Tagen vergrößerten sich die Peakflächen von  $C_3AH_6$  und  $C_4AH_{11-13}$ . Die Peakfläche von  $C_2AH_8$  verringerte sich geringfügig. Das deckt sich in etwa mit den Ergebnissen der Röntgenbeugung im Abschnitt 5.2.3.

CAH<sub>10</sub> war nach 28 Tagen nicht mehr nachweisbar. Aus Bild B.40 geht hervor, dass bei Zugabe von 5 M.-% LVZ (C<sub>3</sub>A-3) in den ersten 3 Minuten weniger Hydratationsprodukte entstanden als bei den Proben C<sub>3</sub>A-1 und C<sub>3</sub>A-2. Vermutlich war bei Zugabe dieser Menge an LVZ die Lösung noch nicht ausreichend alkalisch, so dass der Wirkstoff PBTC nach 3 Minuten noch teilweise protoniert vorlag. Danach kam es zu einer verstärkten Bildung von CAH<sub>10</sub>, C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub> und C<sub>4</sub>AH<sub>11-13</sub>. Nach 40 Tagen lagen hpts. C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>AH<sub>11-13</sub> und C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> vor.

Wie die im Bild B.41 dargestellten DSC-Messungen von Probe C<sub>3</sub>A-Ca(OH)<sub>2</sub>-1 zeigen, führte die Zugabe von CH im Vergleich zu Probe C<sub>3</sub>A-1 zu einer verstärkten Bildung von hexagonalen und kubischen C-A-H. Vom 4. bis zum 28. Tag verringerte sich die Peakfläche für das C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>. Zeitgleich nahmen die Peakflächen für die hexagonalen C-A-H zu. Nach 28 Tagen lagen neben geringen Mengen CAH<sub>10</sub> hauptsächlich C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>AH<sub>11-13</sub> und C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> vor. In Anwesenheit von CH bildete sich C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub> im Vergleich zu C<sub>3</sub>A-2 und C<sub>3</sub>A-3 vermutlich deutlich feinkristalliner aus, so dass diesbezüglich keine Röntgenbeugungsreflexe detektiert werden konnten. In [Gup 70, Edm 88] wurden ähnliche Ergebnisse ermittelt. Verlässliche Aussagen bezüglich des CH-Gehalts sind nicht möglich, da sowohl C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> als auch CH bei rd. 540 °C einen charakteristischen Entwässerungspeak aufweisen.

Wie Bild B.42 zeigt, entstanden bei Zugabe von 2 M.-% LVZ (C<sub>3</sub>A-Ca(OH)<sub>2</sub>-2) die gleichen Hydratphasen wie bei Probe C<sub>3</sub>A-Ca(OH)<sub>2</sub>-1. Allerdings wurden deutlich mehr hexagonale C-A-H und gleichzeitig weniger C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> gebildet. C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub> und CAH<sub>10</sub> waren wiederum röntgenamorph.

In den DSC-Kurven von Probe C<sub>3</sub>A-SO<sub>3</sub>-1, dargestellt im Bild B.43, zeigt sich bereits nach 3 Minuten ein deutlicher Entwässerungspeak von Ettringit, dessen Intensität sich bis zum 4. Tag verstärkte. Halbhydrat (C $\bar{S}$ H<sub>0,5</sub>) reagierte innerhalb kurzer Zeit mit Wasser zu Gips (C $\bar{S}$ H<sub>2</sub>), welcher bei der Ettringitbildung verbraucht wurde. Nach 28 Tagen wurden Entwässerungspeaks von C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub>, Ettringit, C<sub>4</sub>AH<sub>11-13</sub>, Monosulfat und C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> festgestellt. Aus Bild B.44 und Bild B.45 geht hervor, dass mit zunehmender Menge an LVZ verstärkt primärer Ettringit gebildet wurde. Alle weiteren Hydratationsreaktionen wurden nahezu vollständig blockiert.

Bei Probe C<sub>3</sub>A-SO<sub>3</sub>-Ca(OH)<sub>2</sub>-1, dargestellt im Bild B.46, entstanden die gleichen Hydratationsprodukte wie bei Probe C<sub>3</sub>A-SO<sub>3</sub>-1. Die Zugabe von 2 bzw. 5 M.-% LVZ, dargestellt im Bild B.47 (C<sub>3</sub>A-SO<sub>3</sub>-Ca(OH)<sub>2</sub>-2) bzw. Bild B.48 (C<sub>3</sub>A-SO<sub>3</sub>-Ca(OH)<sub>2</sub>-3) führte im Vergleich zu Probe C<sub>3</sub>A-SO<sub>3</sub>-Ca(OH)<sub>2</sub>-1 zu einer starken Verzögerung sämtlicher Hydratationsreaktionen. Im Verlauf der Hydratation vergrößerte sich der Ettringitpeak, während der für Halbhydrat allmählich abnahm. Vermutlich dienten die vom Halbhydrat freigesetzten Sulfat-Ionen direkt der Bildung von Ettringit ohne das Dihydrat entstand. Im Temperaturbereich von rd. 530 bis 560 °C trat ein Doppelpeak auf. Hierbei entwässerte ver-



mutlich aus der Porenlösung auskristallisiertes CH aufgrund seiner feinkristallinen Struktur geringfügig vor dem gröberen ursprünglich zugegebenem CH. Dieses Phänomen trat insbesondere bei den stark verzögerten Proben  $C_3A-SO_3-Ca(OH)_2$ -2 und -3 auf. Bei den Proben  $C_3A-Ca(OH)_2$ -1 und -2 konnte ein solcher Doppelpeak für CH nicht beobachtet werden. Entsprechend gelöstes CH wurde dort vermutlich sofort für die Bildung von C-A-H verbraucht, während bei den Proben  $C_3A-SO_3-Ca(OH)_2$ -2 und -3 der Verbrauch an CH so gering war, dass entsprechende Mengen an fein auskristallisiertem CH entstehen konnten.

Wie ein Vergleich zwischen den DSC-Meßkurven der Proben  $C_3S$ -1 und  $C_3S$ -2, dargestellt im Bild B.49 und Bild B.50, deutlich macht, waren bei Zugabe von 2 M.-% LVZ selbst nach 180 Tagen noch keine Hydratationsprodukte entstanden. Im Alter von einem Jahr wies die unverzögerte Probe  $C_3S$ -1 einen deutlich höheren Anteil an CH auf als die mit LVZ verzögerte Probe  $C_3S$ -2. Das deutet auf einen zu diesem Zeitpunkt immer noch geringeren Hydratationsfortschritt der verzögerten Probe hin. Die Ergebnisse decken sich mit denen der Röntgenbeugung im Abschnitt 5.2.3, wobei bei Probe  $C_3S$ -2 (Bild B.33) ein geringerer  $C_3S$ -Umsatz als bei Probe  $C_3S$ -1 (Bild B.32) festgestellt wurde.

Bei der Probe  $C_4AF$ -1 im Bild B.51 traten bereits nach 3 Minuten schwache Entwässerungsspeaks von hexagonalem  $C_2AH_8$ ,  $C_4AH_{11-13}$  und kubischem  $C_3AH_6$  auf, die sich im weiteren Hydratationsverlauf verstärkten. Wie die Messungen an Probe  $C_4AF$ -2 (Bild B.52) zeigen, führte die Zugabe von 2 M.-% LVZ ähnlich wie bei  $C_3A$ -3 zu einer kurzen Anfangsverzögerung und dann bis zu 6 Stunden zu einer verstärkten Bildung hexagonaler C-A-H. Im Zeitraum von 6 Stunden bis zu 4 Tagen veränderten sich die DSC-Messkurven kaum. Nach einer Hydrationsdauer von 28 Tagen lagen mehr hexagonale C-A-H als in Probe  $C_4AF$ -1 vor. Gleichzeitig hatte sich weniger  $C_3AH_6$  gebildet.

Drei Minuten nach der Wasserzugabe lag bei der Probe  $C_4AF-SO_3$ -1 (Bild B.53) bereits ein schwacher Entwässerungsspeak von Ettringit vor, der sich im weiteren Verlauf verstärkte. Aus Halbhydrat entstand Gips. Nach 28 Tagen lag neben Ettringit noch Monosulfat und kubisches  $C_3AH_6$  vor. In Anwesenheit von 2 M.-% LVZ ( $C_4AF-SO_3$ -2) bildete sich innerhalb von 24 Stunden geringfügig mehr Ettringit als bei der Probe  $C_4AF-SO_3$ -1 (Bild B.54). Neben Ettringit lag außerdem noch Halbhydrat vor. Im Alter von 28 Tagen lag im Vergleich zu Probe  $C_4AF-SO_3$ -1 weniger Ettringit, Monosulfat und  $C_3AH_6$  vor.

### **5.2.5 Zusammenfassung**

Die Untersuchungen an Leimen ohne Zusatzmittel haben gezeigt, dass bei Zugabe von CH zu  $C_3A$ , im Vergleich zur Hydratation von reinem  $C_3A$ , verstärkt hexagonale C-A-H entstehen und mehr  $C_3A$  umgesetzt wird. Das wurde durch eine auf das  $C_3A$  bezogene höhere Hydrationswärmeabsetzung bestätigt. Bei Probe  $C_3A-Ca(OH)_2$ -1 entstand z. T. zusätzlich  $CAH_{10}$ .  $CAH_{10}$  und  $C_2AH_8$  waren in diesen Fällen röntgenamorph. Diese Ergebnisse decken sich mit Beobachtungen in

[Gup 70, Col 78].

Bei Zugabe von LVZ entstanden bei der Hydratation von  $C_3A$  ( $C_3A$ -2, -3) und  $C_4AF$  ( $C_4AF$ -2) insbesondere hexagonale Aluminathydrate, wie  $CAH_{10}$ ,  $C_2AH_8$  und  $C_4AH_{11-13}$ . Die Bildung von kubischem  $C_3AH_6$  bzw. die Umwandlung der hexagonalen Phasen in die kubische Phase wurde durch den LVZ stark behindert. Damit beeinflusste der LVZ die Hydratation der Calciumaluminat in ähnlicher Form wie z. B. Saccharose und Ligninsulfonat (s. Abschnitt 2.5.2). Aus den Röntgendiffraktogrammen und den DSC-Meßkurven lässt sich ableiten, dass LVZ bei reinem  $C_3A$  ( $C_3A$ -2, -3) den Phasenumsatz insgesamt erhöhte. Auch in [Dau 68] beschleunigte Carbonsäure die Hydratation von  $C_3A$ . Der Umsatz von  $C_4AF$  wurde durch LVZ verringert ( $C_4AF$ -2).

In den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen, z. B. bei  $C_3A$ -2, überdeckten die hexagonalen Phasen oft die gleichzeitig entstandenen kubischen C-A-H.

Während durch LVZ bei den Proben  $C_3A$ -2 und  $C_3A$ -3 der  $C_3A$ -Umsatz im Vergleich zur zusatzmittelfreien Probe  $C_3A$ -1 anstieg, führte der LVZ in Anwesenheit von CH zu einer Verringerung des  $C_3A$ -Umsatzes ( $C_3A$ -Ca(OH)<sub>2</sub>-2).

In Gegenwart der Sulfatträger Anhydrit und Halbhydrat wurde mit zunehmender Menge an LVZ zunächst die Bildung von primärem Ettringit kurzzeitig beschleunigt und der weitere Hydratationsfortschritt stark verzögert ( $C_3A$ -SO<sub>3</sub>-2,  $C_4AF$ -SO<sub>3</sub>-2). Die nach der anfänglich beschleunigten Bildung von Ettringit einsetzende Verzögerung umfasste selbst die sonst innerhalb kurzer Zeit ablaufende Reaktion von Halbhydrat mit Wasser zu Gips. Dagegen führte in [Kin 89] Recyclinghilfe bei einem  $C_3A$ -Gips-Gemisch zu einer starken Verzögerung der Ettringitbildung (s. Abschnitt 2.6.3).

Bei den Proben  $C_3A$ -SO<sub>3</sub>-Ca(OH)<sub>2</sub>-2 und -3, die sowohl Sulfatträger als auch CH enthielten, entfiel die anfängliche Beschleunigung der Ettringitbildung durch LVZ. Bis auf die Bildung geringer Mengen an Ettringit wurden hierbei nahezu sämtliche Hydratationsreaktionen durch LVZ abgestoppt.

Die Hydratation von  $C_3S$  wurde durch LVZ bis zu 180 Tagen nahezu vollständig verhindert. Die verzögernde Wirkung des LVZ auf die Hydratation von  $C_3S$  war selbst nach einem Jahr noch deutlich erkennbar. Zu diesem Zeitpunkt enthielten die mit LVZ verzögerten  $C_3S$ -Proben ( $C_3S$ -2) noch deutlich mehr  $C_3S$  und weniger CH als die unverzögerte Referenzprobe ( $C_3S$ -1). Phasen Neubildungen durch LVZ oder die in [Lan 98] postulierten Chelatkomplexe, die in Form von rd. 100 nm großen rundlichen Neubildungen auf den  $C_3A$  und  $C_3S$ -Oberflächen auftraten, wurden nicht festgestellt.

Mittels EDX-Analyse konnten auf den Oberflächen der stark verzögerten  $C_3S$ -Partikel stellenweise Anreicherungen von Kohlenstoff und Phosphor nachge-

wiesen werden, was auf eine phosphorhaltige organische Verbindung hinweist. Das Kohlenstoff/Phosphor-Verhältnis entsprach in etwa dem des eingesetzten Langzeitverzögerers (LVZ). Derartige organische Verbindung konnten bei den reaktiveren Calciumaluminaten, wie z. B.  $C_3A$  und  $C_4AF$ , nicht nachgewiesen werden.

### **5.3 Einfluss des Langzeitverzögerers auf die Hydratation von Klinker und Zement**

#### **5.3.1 Einfluss des Langzeitverzögerers auf die Hydrationswärmeentwicklung**

Die mit dem im Bild 4.2 dargestellten Differenzialkalorimeter (DCA) ermittelten Hydrationswärmeentwicklungen von Klinker- und Zementleimen entsprechend Tafel 4.2 sind im Bild B.55 bis Bild B.56 im Anhang dargestellt. Um den Einfluss von LVZ auf die Anfangsreaktionen besser erkennbar zu machen, wurde bei der Darstellung der Hydrationswärmerate zwischen dem Zeitraum bis zu einer Stunde und dem darauffolgenden bis zu 72 Stunden sowie bei den Bereichen für die Hydrationswärmeraten (Ordinate) maßstäblich differenziert.

Wie die Messkurve der Probe K I-0 im Bild B.55 zeigt, war der  $C_4AF$ -reiche Klinker K I zu Beginn reaktionsträge, so dass die Auflösung des im Klinker enthaltenen Alkalisulfats vor dem Einsetzen der Hydratation zunächst zu einer geringen Abkühlung der Probe führte. Die maximale Hydrationswärmerate trat in der Prä-Induktionsperiode nach rd. 15 Minuten auf. Nach rd. 2 Stunden war die Induktionsperiode beendet. Die Hydrationswärmerate stieg wieder an und erreichte ein weiteres Maximum nach rd. 11 Stunden.

Wie aus den Kurvenverläufen von Probe K I-1s und K I-2s hervorgeht, traten bei Zugabe von LVZ im Zugabewasser die maximalen Hydrationswärmeraten früher als bei der unverzögerten Probe K I-0 auf. Die maximale Wärmerate trat jeweils in der Prä-Induktionsperiode auf und nahm mit steigender Zusatzmittelmenge zu. Während bei der Zugabe von 1 M.-% LVZ (K I-1s) die maximale Wärmerate zu Beginn der Hydratation deutlich verringert wurde, erreichte sie bei Zugabe von 2 M.-% (K I-2s) das Niveau der Referenzmischung K I-0. Innerhalb von rd. 20 Minuten fiel die Hydrationswärmerate von K I-2s bis auf das Niveau von Probe K I-1s ab. Im Zeitraum von rd. 2 bis 5 Stunden nach dem Anmischen lagen die Hydrationswärmeraten der Proben K I-1s und K I-2s über denen der Referenzprobe K I-0. Danach sanken die Wärmeraten innerhalb weniger Stunden wieder ab. Während bei Probe K I-2s bis zum Ende der Untersuchungen keine weitere Hydrationswärme freisetzung festgestellt wurde, stieg die Wärmerate der Probe K I-1s nach rd. 10 bzw. 40 Stunden wieder an.

Bei der Zugabe des Langzeitverzögerers 2 Minuten nach der Wasserzugabe stiegen die Hydrationswärmeraten der Proben K I-1n und K I-2n unmittelbar

nach der Zugabe über die der Referenzprobe an K I-0 an. Danach sanken die Wärmeraten in etwa auf das Niveau der Referenzprobe ab und folgten annähernd dem weiteren Verlauf der Wärmerate der Referenzprobe ohne Zusatzmittel (K I-0). Mit steigender Zugabemenge an LVZ verringerte sich die in der Beschleunigungsperiode auftretende Hydratationswärmerate. Über den gesamten Zeitraum von 72 Stunden betrachtet, nahm die freigesetzte Wärmemenge mit steigender Zugabemenge an LVZ ab. Nach 72 Stunden war bei der sofortigen Zugabe von LVZ weniger Hydratationswärme entstanden als bei der nachträglichen Zugabe.

Im Vergleich zu K I-0 wurde bei Z I-0 in der Prä-Induktionsperiode und in der Beschleunigungsperiode mehr Hydratationswärme freigesetzt. Die Beschleunigungsperiode trat nahezu zeitgleich zur Probe K I-0 auf.

Wie ein Vergleich der Hydratationswärmeentwicklung zwischen den zusatzmittelhaltigen Proben des Klinkers K I und des Zements Z I zeigt, beeinflusste LVZ die Hydratationswärmeentwicklung des Zements ähnlich wie die von Klinker K I. Im Unterschied zum Klinker K I traten bei den Proben Z I-1s und Z I-2s keine durch das Zusatzmittel hervorgerufenen Verschiebungen der Beschleunigungsperiode hin zu früheren Zeitpunkten auf (s. K I-1s, -2s).

Wie aus Bild B.56 hervorgeht, traten bei Probe K II-0 in der Prä-Induktionsperiode deutlich höhere Hydratationswärmeraten auf als bei Probe K I-0. Die Beschleunigungsperiode setzte nach rd. 1,5 Stunden ein. Der entsprechende Zement Z II wies einen ähnlichen Hydratationsverlauf auf, wobei die Beschleunigungsperiode etwas früher als beim Klinker K II einsetzte und dabei mehr Hydratationswärme freigesetzt wurde. Bei Klinker K II bzw. Zement Z II zeigte der Langzeitverzögerer in etwa die gleiche Wirkung wie bei Klinker K I bzw. Zement Z I.

### **5.3.2 Schlussfolgerungen**

Die sofortige Zugabe von LVZ führte bei den Klinkern und Zementen in der Prä-Induktionsperiode meist zu niedrigeren Hydratationswärmeraten als bei der Referenzprobe ohne Zusatzmittel. Insbesondere beim reaktionsträgeren C<sub>4</sub>AF-reichen Klinker K I und dem daraus hergestelltem Zement Z I setzte bei sofortiger Zugabe von LVZ die Wärmeentwicklung deutlich früher ein als bei der jeweiligen Referenzprobe ohne LVZ. Bei allen Klinkern und Zementen wurden in der Prä-Induktionsperiode unabhängig vom Zugabezeitpunkt bei Zugabe von 2 M.-% LVZ stets höhere Hydratationswärmeraten ermittelt als bei der Zugabe von 1 M.-%. Dieser Unterschied zwischen den Wärmeraten resultierte vermutlich daraus, dass bei einem höheren Angebot an LVZ z. B. mehr Calcium gebunden werden kann, womit eine entsprechend erhöhte Wärmefreisetzung verbunden war. Auch die Variation des Zugabezeitpunktes führte zu unterschiedlichen Wärmeraten in der Prä-Induktionsperiode. So wurden bei der Zu-

gabe des Zusatzmittels 2 Minuten nach der Wasserzugabe in der Prä-Induktionsperiode stets höhere Hydrationswärmeraten ermittelt als bei der sofortigen Zugabe mit dem Zugabewasser. Vermutlich bot sich in diesen Fällen den Molekülen des Zusatzmittels, aufgrund der bereits begonnenen Hydratation, ein wesentlich größeres Angebot an Calcium-Ionen und eine größere spezifische Oberfläche, was zu einer verstärkten Calciumbindung und/oder Anlagerung des Langzeitverzögerers und einer damit verbundenen höheren Wärmefreisetzung führte. Ein Teil der bei der nachträglichen Zugabe in der Prä-Induktionsperiode aufgetretenen höheren Wärmeentwicklung ist u. a. auch auf entstandene Neutralisationswärme zurückzuführen, die beim nachträglichen Einspritzen des phosphonsäurehaltigen Verzögerers (pH-Wert von rd. 1,1) in das bereits seit rd. 2 Minuten hydratisierende System mit pH-Werten von rd. 13,0 entstand. Die Absenkung der Hydrationswärmeraten in der Prä-Induktionsperiode bei Zugabe des Langzeitverzögerers im Zugabewasser deckt sich mit den Untersuchungsergebnissen der sulfatfreien Systeme C<sub>4</sub>AF-2, C<sub>3</sub>A-2, -3 und C<sub>3</sub>A-Ca(OH)<sub>2</sub>-2 (s. Abschnitt 5.2.1). Die ebenso im Abschnitt 5.2.1 bei der Probe C<sub>3</sub>S-2 bei sofortiger Zugabe von LVZ zu C<sub>3</sub>S und in [Lan 98] beobachtete Erhöhung der Hydrationswärmerate in der Prä-Induktionsperiode konnte bei den Klinkern und Zementen nicht beobachtet werden.

Im weiteren Verlauf fiel die Wärmerate bei der sofortigen Zugabe von LVZ deutlich langsamer ab als bei der jeweiligen nicht verzögerten Referenzprobe bzw. bei Proben mit nachträglicher Zugabe. Im Gegensatz zu den Zementen lagen bei der sofortigen Zugabe von LVZ insbesondere die Wärmeraten von Klinker K I zwischen etwa 2 bis 5 Stunden und die von Klinker K II zwischen 0,5 bis 2 Stunden über der Wärmerate der jeweiligen Referenzprobe.

### **5.3.3 Rasterelektronenmikroskopische Gefügeuntersuchungen an Klinkern und Zementen**

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen von Proben mit Klinker K I bzw. Zement Z I glichen denen von Proben mit Klinker K II bzw. Z II sehr stark. Aus diesem Grund sind in Bild B.57 bis Bild B.62 im Anhang B exemplarisch die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen von Proben mit Klinker K II bzw. Zement Z II dargestellt. Je Untersuchungszeitpunkt wurde i. d. R. jeweils eine Aufnahme in 1000facher bis 5000facher und eine weitere in 5000facher bis 10000facher Vergrößerung abgebildet. Die beschriebenen Hydrationsprodukte wurden mittels EDX-Analyse verifiziert.

Wie aus dem Bild B.57 hervorgeht, waren bei Probe K II-0 nach rd. 3 Minuten zunächst nur wenige blättchen- bzw. folienförmige hexagonale C-A-H entstanden. Nach rd. 6 Stunden waren die Partikeloberflächen hauptsächlich mit hexagonalen C-A-H bedeckt. In den Aufnahmen rd. 24 Stunden nach Wasserzugabe sind neben den C-A-H auch C-S-H erkennbar. Mit fortschreitender Hydratation verdichtete sich das Gefüge.

Die Aufnahmen von Probe K II-2s im Bild B.58 zeigen, dass bei Zugabe von 2 M.-% LVZ zu Beginn der Hydratation verstärkt C-A-H gebildet wurden. Das war mit einem starken Ansteifen und sogar teilweisem Erstarren des Leims verbunden. Infolge der Reaktion von  $C_3A$  bzw.  $C_4AF$  mit dem im Klinker enthaltenen Sulfat ( $SO_3 = 0,40$  M.-%) bildete sich vereinzelt Ettringit in Form von langen dünnen Nadeln. Im Vergleich zur Probe K II-0 wurde die weitere Hydratation infolge der Zugabe von LVZ bis zu 7 Tagen stark verzögert. Während die Probe K II-0 nach 4 Tagen bereits erhärtet war, lag die Probe K II-2s noch nach 7 Tagen unverändert im angesteiften Zustand vor. Nach 28 Tagen war auch die Probe K II-2s erhärtet.

Bei der Zugabe von 2 M.-% LVZ 2 Minuten nach dem Mischen (K II-2n), dargestellt im Bild B.59, wurden in den ersten Minuten augenscheinlich etwas weniger C-A-H als bei der Probe K II-2s gebildet, aber deutlich mehr als bei Probe K II-0. Auch hierbei steifte der Leim an, allerdings nicht in dem Maße wie bei der Probe K II-2s. Wie bei K II-2s wurde die weitere Hydratation deutlich verzögert. Analoges konnte auch bei den Proben K I-2s und K I-2n beobachtet werden.

Während der Langzeitverzögerer die Anfangshydratation der Klinker K I und K II insbesondere bei der Zugabe im Zugabewasser beschleunigte, wurde die Hydratation des jeweiligen Zements stark verzögert. Bei der unverzögerten Probe Z II-0 im Bild B.60 wurde nach 24 Stunden erwartungsgemäß eine deutliche C-S-H-Bildung festgestellt. Dagegen wiesen die mit 2 M.-% LVZ verzögerten Proben (Bild B.61 und Bild B.62) selbst nach 7 Tagen außer kleinen primären Ettringitkristallen keine weiteren Hydratationsprodukte auf. Augenscheinlich wirkte die nachträgliche Zugabe von LVZ bei beiden Zementen (Z I-2n, Z II-2n) stärker verzögernd als die Zugabe im Zugabewasser (Z I-2s, Z II-2s). Die starke Verzögerung der Hydratation der Calciumsilicate deckt sich mit den Beobachtungen an der Probe  $C_3S-2$  (s. Abschnitt 5.2.2).

### **5.3.4 Schlussfolgerungen**

Es zeigte sich, dass die an den reinen Phasen beobachteten Phänomene (s. Abschnitt 5.2.2) in ähnlicher Form auch bei den hier untersuchten Klinkern und Zementen auftraten. So führte der Langzeitverzögerer bei den Portlandzementklinkern, insbesondere bei der sofortigen Zugabe, ähnlich wie bei den reinen Phasen, z. B.  $C_3A-2$ ,  $C_3A-3$ , vor der Verzögerung zu einer verstärkten Bildung von hexagonalen C-A-H zu Beginn der Hydratation. Das könnte die in Abschnitt 5.3.1 bei Klinkern und sofortiger Zugabe des Zusatzmittels teilweise festgestellten höheren Hydratationswärmeraten erklären. Diese kurzzeitig verstärkte Bildung von C-A-H führte in den meisten Fällen zum Verlust der Verarbeitbarkeit oder sogar zum Erstarren. Bei den Zementen wurde die Bildung von primärem Ettringit durch LVZ nicht beeinträchtigt. Alle weiteren Hydratationsreaktionen,

z. B. von  $C_3S$ , wurden sehr stark verzögert. Im Alter von 28 Tagen wiesen alle Proben augenscheinlich ein relativ dichtes Gefüge aus Hydratationsprodukten auf. Organische Verbindungen, wie sie teilweise auf den  $C_3S$ -Oberflächen der Probe  $C_3S$ -2 mittels EDX-Analyse festgestellt wurden (s. Abschnitt 5.2.2), konnten auf den Oberflächen der Klinker- bzw. Zementpartikel nicht nachgewiesen werden.

### **5.3.5 Röntgenographische Untersuchungen**

Im Bild B.63 bis Bild B.74 sind jeweils vier zu verschiedenen Hydratationszeiten aufgenommene Röntgendiffraktogramme der Proben K I-0, K I-2s, K I-2n, K II-0, K II-2s, K II-2n sowie der Proben Z I-0, Z I-2s, Z I-2n, Z II-0, Z II-2s, Z II-2n dargestellt. In den Diffraktogrammen sind die stärksten Reflexe der einzelnen Phasen bezeichnet, und in der Tafel A.5 sind die absoluten Intensitäten für den jeweils stärksten Reflex angegeben. Auf eine Auswertung der Reflexintensitäten von Portlandit (CH) wurde aus den bereits im Abschnitt 5.2.3 beschriebenen Gründen verzichtet.

Wie aus Bild B.63 bis Bild B.65 und aus Bild B.69 bis Bild B.71 hervorgeht, waren die bei der Hydratation der Klinker K I und K II ohne und mit Langzeitverzögerer im ESEM beobachteten C-A-H röntgenamorph. Alle Diffraktogramme in Bild B.63 bis Bild B.74 zeigen, dass der Langzeitverzögerer die Hydratation von  $C_3S$  zunächst stark verzögerte. Hierbei wirkte die nachträgliche Zugabe meist etwas stärker verzögernd als die sofortige Zugabe im Zugabewasser. Außer bei den Proben K I-2s, -2n zeigte sich im Alter von 28 Tagen bei allen anderen Proben mit Langzeitverzögerer mindestens ein gleicher oder stärkerer  $C_3S$ -Abbau als bei der jeweiligen Referenzprobe ohne Zusatzmittel. Bei den Proben des  $C_4AF$ -reichen Klinkers K I-2s, -2n und den Proben des entsprechenden Zements Z I-2s, -2n wurde bis zum Alter von 28 Tagen der  $C_4AF$ -Abbau durch den LVZ kaum beeinflusst. Bei den verzögerten Proben des Klinkers K II, dargestellt im Bild B.70 und Bild B.71 und des Zements Z II (Bild B.73, Bild B.74) wurde jeweils mehr  $C_3A$  abgebaut als in der entsprechenden unverzögerten Referenzprobe. Während bei den Referenzproben K II-0 (Bild B.69) und Z II-0 (Bild B.72) im Alter von 28 Tagen noch ein deutlicher Reflex vom  $C_3A$  erkennbar war, lag der  $C_3A$ -Gehalt von Proben mit Langzeitverzögerer (K II-2s, K II-2n, Z II-2s, Z II-2n) im gleichen Alter unterhalb der Nachweisgrenze. Die Röntgenbeugungsanalysen von Proben mit Zement Z I und Z II ergaben weiterhin, dass die Bildung von primärem Ettringit durch den LVZ nicht beeinträchtigt wurde (s. Bild B.66 bis Bild B.68 und Bild B.72 bis Bild B.74). Ohne und mit LVZ trat unabhängig vom Zugabezeitpunkt bereits 3 Minuten nach dem Mischen primärer Ettringit auf.

### **5.3.6 Schlussfolgerungen**

Die Untersuchungen ergaben, dass die bei der Hydratation der Klinker mit und ohne Langzeitverzögerer im ESEM beobachteten C-A-H in röntgenamorpher

Form vorlagen. Es wurde bestätigt, dass die bei den Zementen auch im ESEM beobachtete primäre Ettringitbildung durch den LVZ nicht beeinträchtigt wird. Im Alter von 28 Tagen wurde insbesondere bei den Proben des Klinkers K II und des Zements Z II mit LVZ ein geringfügig höherer  $C_3A$ - und  $C_3S$ -Abbau beobachtet als bei den Referenzproben ohne Zusatzmittel. Im Gegensatz zur Langzeitverzögerung von reinem  $C_3S$  (s. z. B. Abschnitt 5.2.3) deutet das auf eine nach der Verzögerungswirkung schneller ablaufende Hydratation im Zement hin.

### **5.3.7 Dynamische Differenzkalorimetrie**

Um einen Vergleich zu erleichtern sind die DSC-Meßkurven der Klinker K I und K II sowie der Zemente Z I und Z II ohne und mit 2 M.-% LVZ im gleichen Maßstab dargestellt wie die DSC-Meßkurven der Versuche mit reinen Klinkerphasen (s. Abschnitt 5.2.4 bzw. Bild B.38 bis Bild B.54).

Wie Bild B.75 zeigt, entstanden bei der Hydratation von Probe K I-0 zunächst geringe Mengen an  $C_2AH_8$ . Nach 8 Stunden wurden Entwässerungspeaks für C-S-H und für dabei abgespaltenes CH festgestellt, die sich im weiteren Hydrationsverlauf verstärkten. Bei Probe K I-2s, dargestellt im Bild B.76, war innerhalb einer Stunde etwas mehr  $C_2AH_8$  entstanden als bei der Probe K I-0. Die weitere Hydratation wurde im Vergleich zur Referenzprobe K I-0 (Bild B.75) deutlich verzögert. Wie aus Bild B.77 hervorgeht, entstand bei der nachträglichen Zugabe von LVZ (K I-2n) zu Beginn der Hydratation geringfügig weniger  $C_2AH_8$  als bei Probe K I-2s. Nach einer Hydrationsdauer von 28 Tagen entsprachen die DSC-Messkurven der Proben K I-2s, -2n bis auf eine etwas geringere Wärmetönung für CH in etwa der Messkurve von Probe K I-0.

Bei der Probe K II-0, dargestellt im Bild B.81, waren bereits nach 3 Minuten deutliche Wärmetönungen von  $C_2AH_8$  und  $C_4AH_{11-13}$  zu beobachten. Ähnlich wie bei den Proben K I-2s und K I-2n führte der Langzeitverzögerer insbesondere bei der Probe K II-2s (Bild B.82) aber auch bei K II-2n (Bild B.83) im Vergleich zur Referenzprobe ohne LVZ (K II-0) zu einer verstärkten Bildung von  $C_2AH_8$  und  $C_4AH_{11-13}$  nach 3 Minuten. Die weitere Hydratation wurde verzögert. Ähnlich wie beim Klinker K I waren im Alter von 28 Tagen die DSC-Meßkurven der Proben ohne und mit Langzeitverzögerer nahezu identisch.

Bei der Probe Z I-0 (Bild B.78) bzw. Z II-0 (Bild B.84) trat jeweils bereits nach 3 Minuten ein Entwässerungspike von Ettringit auf. Die ersten C-S-H traten bei Z I-0 nach rd. 8 Stunden und bei Z II-0 nach etwa einer Stunde auf. Sowohl bei den Proben Z I-2s bzw. Z I-2n (Bild B.79 bzw. Bild B.80) als auch bei den Proben Z II-2s bzw. Z II-2n (Bild B.85 bzw. Bild B.86) entstanden bis zu einem Alter von 4 Tagen außer Ettringit keine weiteren Hydratphasen. Im Alter von 28 Tagen unterschieden sich die DSC-Meßkurven nur geringfügig von denen der jeweiligen Referenzprobe ohne LVZ.



### 5.3.8 Schlussfolgerungen

Die DSC-Untersuchungen ergaben, dass der LVZ bei den Klinkern insbesondere bei der sofortigen Zugabe (Proben K I-2s, K II-2s) zu Beginn der Hydratation gegenüber der Referenzprobe kurzzeitig zu einer verstärkten Bildung von C-A-H führte. So bildete sich bei sofortiger Zugabe von LVZ bei Klinker K I verstärkt  $C_2AH_8$  und bei Klinker K II zusätzlich mehr  $C_4AH_{11-13}$ . Bei den Zementen konnte sich in allen Fällen vor Eintritt der Verzögerung primärer Ettringit bilden. Bei allen Klinkern und Zementen wurden weitere Hydratationsreaktionen durch den LVZ stark verzögert. Wie sich auch bei den Röntgenbeugungsuntersuchungen andeutete, lag bei den Proben mit LVZ nach 28 Tagen in etwa der gleiche Hydratationsfortschritt vor wie bei den jeweiligen Referenzproben ohne Zusatzmittel.

### 5.3.9 Sorption des Langzeitverzögerers an Klinker und Zement

Im Bild 5.1 sind die Ergebnisse der Sorptionsversuche von Langzeitverzögerer an Klinker (K I, K II) und Zement (Z I, Z II, Z III) dargestellt. Aus dem Bild geht hervor, dass der gelöste Anteil an LVZ unabhängig vom Klinker- und Zementtyp und unabhängig von der Zugabemenge und dem Zugabezeitpunkt schnell abnahm. Bereits kurz nach der Zugabe lag der in der Lösung befindliche Anteil an LVZ in allen Fällen nur noch bei rd. 7 % bezogen auf die ursprüngliche Zugabemenge. Mit fortschreitender Hydratation nahm der gelöste Anteil weiter ab. Nach 7 Tagen war der LVZ in der abfiltrierten Lösung nicht mehr nachweisbar. Bei dem eingesetzten Verfahren kann nicht zwischen einem Verlust von LVZ durch Sorption an der Partikeloberfläche oder aufgrund von Ausfällung unterschieden werden. Beides ist denkbar, da PBTC schwer lösliche Ca-Komplexe bilden kann.

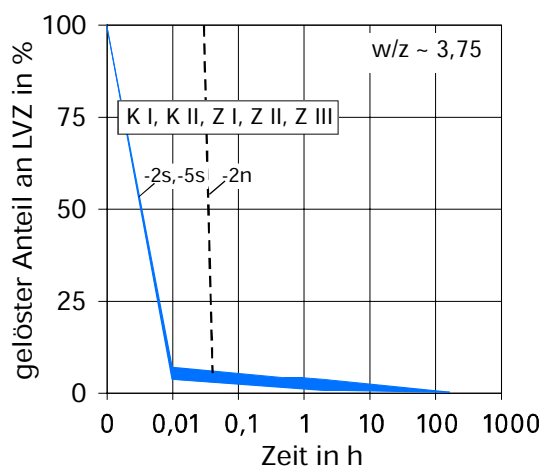


Bild 5.1: Zeitliche Entwicklung des gelösten Anteils an LVZ

### 5.3.10 Einfluss des Langzeitverzögerers auf die Zusammensetzung der Porenlösung

In Bild B.87 bis Bild B.90 sind die in den Porenlösungen bestimmten Gehalte an Calcium und Sulfat dargestellt. Die Porenlösungen wurden aus Leimen (s. Tafel 4.2) entsprechend Abschnitt 4.2.10 über einen Zeitraum von bis zu 28 Tagen

gewonnen.

Aus Bild B.87 geht hervor, dass die Porenlösungen der Proben mit 1,0 bzw. 2,0 M.-% LVZ nach rd. 6 Minuten in etwa gleiche Mengen, aber rd. 3-mal soviel Calcium und Sulfat enthielten als die Referenzprobe K I-0. Im weiteren Verlauf lagen die Calcium- und Sulfatgehalte der Proben mit 2,0 M.-% LVZ deutlich über denen der Proben mit 1,0 M.-% LVZ. Die Calcium- und Sulfatgehalte der Proben K I-1s und K I-1n waren bereits nach rd. 24 Stunden auf das Niveau der Referenzprobe (K I-0) abgesunken. Bei den Proben K I-2s, -2n nahmen die Calcium- und Sulfatgehalte wesentlich langsamer ab und entsprachen im Alter von 28 Tagen in etwa denen der Referenzprobe. Der Zeitpunkt der Zusatzmittelzugabe hatte keinen signifikanten Einfluss auf den Gehalt an Calcium und Sulfat in der jeweiligen Porenlösung.

Bei Zement Z I führte die Zugabe von LVZ (Bild B.88) zu einer im Vergleich zum Klinker (Bild B.87) nur geringfügigen Erhöhung der Calcium- und Sulfatanteile in der Porenlösung. Wie auch beim Klinker fielen die Calcium- und Sulfatgehalte bei Zugabe von 2,0 M.-% LVZ erst deutlich später ab als bei der Zugabe von 1,0 M.-% LVZ. Dabei lagen die Calcium- und Sulfatgehalte deutlich länger über den Werten der Referenzprobe als beim Klinker (vgl. Bild B.87 und Bild B.88).

Die Porenlösung der Probe K II-0, dargestellt im Bild B.89, enthielt etwas weniger Calcium als die Probe K I-0 und kaum Sulfat. Die Zugabe von LVZ, insbesondere die sofortige Zugabe von 1,0 M.-% und 2,0 M.-% LVZ, führte zu höheren Calciumgehalten nach rd. 6 Minuten. Nach rd. 1 Stunde waren die Calciumgehalte der Proben K II-1s und K II-2s in etwa auf das Niveau der Proben mit nachträglicher Zugabe abgesunken und lagen bis zu rd. 28 Tagen geringfügig über den Gehalten der Referenzprobe K II-0. In der Porenlösung der Probe K II-2n stiegen die Calciumgehalte im Zeitraum von 1 Stunde bis 8 Stunden um rd. 50 % an und fielen danach bis zum 28. Tag allmählich ab.

Ähnlich wie bei Zement Z I lagen die Calciumgehalte der Porenlösungen bei Zugabe von LVZ zum Zement Z II im Vergleich zum Klinker nur geringfügig über denen der Referenzprobe Z II-0 (Bild B.90). Bis zu 3 Stunden blieben die Calciumgehalte der aus verzögerten Zementleimen gewonnenen Porenlösungen nahezu unverändert. Innerhalb der nächsten 5 Stunden erhöhten sich die Calciumgehalte unabhängig von Zugabezeitpunkt und -menge um rd. 12 %. Im weiteren Verlauf sanken die Calcium- und Sulfatkonzentrationen bei den Proben mit 1,0 M.-% LVZ aufgrund wieder einsetzender Hydratation i. d. R. früher ab, als bei den Proben mit der doppelten Menge an Zusatzmittel. Im Vergleich zu den Referenzproben war nach rd. 100 Stunden in den Porenlösungen der verzögerten Zementleime immer noch mehr als 6-mal soviel Calcium gelöst wie in den Referenzproben. Der mit wiedereinsetzender Hydratation einhergehende Abfall der Calcium- und Sulfatkonzentration korrelierte in den meisten Fällen mit dem Erstarrungsbeginn des jeweiligen Zementmörtels (s. Abschnitt 5.5.2).

Bei nachträglicher Zugabe von LVZ fielen die Calcium- und Sulfatkonzentrationen meist später ab als bei der sofortigen Zugabe, was auf eine stärker verzögernde Wirkung bei nachträglicher Zugabe hindeutet. Nach 28 Tagen entsprachen die Calcium- und Sulfatkonzentrationen der Porenlösungen der verzögerten Klinker- und Zementleime unabhängig vom Zugabezeitpunkt in etwa denen der jeweiligen Referenzprobe.

### **5.3.11 Schlussfolgerungen**

Die in den DSC-Untersuchungen und im ESEM beobachtete verstärkte Bildung von hexagonalen C-A-H (z. B.  $C_2AH_8$ ,  $C_4AH_{13}$ ) bei den Proben K I-2s (Bild B.76), K I-2n (Bild B.77), K II-2s (Bild B.82, Bild B.58) und K II-2n (Bild B.83, Bild B.59) deuten daraufhin, dass die insbesondere bei den Klinkern am Anfang beobachteten erhöhten Calciumkonzentrationen in den Porenlösungen u. a. auf die durch den LVZ hervorgerufene kurzzeitige Beschleunigung der Hydratation der Calciumaluminate zurückzuführen sein könnten. Dabei fiel die Beschleunigung bei der sofortigen Zugabe des Langzeitverzögerers besonders deutlich aus (s. K II-1s, K II-2s). Darauf deuten nicht nur die Untersuchungen mit DSC und ESEM, sondern auch die insbesondere bei dieser Zugabeform beobachteten höheren Hydratationswärmeraten der Proben K I-1s, K I-2s und K II-1s, K II-2s nach der Prä-Induktionsperiode hin (s. Abschnitt 5.3.1, Bild B.55 und Bild B.56).

Die bei den Proben K I-1s,-1n,-2s,-2n im Vergleich zur Probe K I-0 auftretenden hohen Sulfatgehalte könnten auf eine durch den LVZ beschleunigte Auflösung des Alkalisulfats zurückzuführen sein. Die Porenlösungen der Proben K I-1s,-1n,-2s,-2n waren bis zu rd. 3 Stunden in Bezug auf Gips (Gips-Löslichkeit:  $\sim 2060 \text{ mg/l}$ ;  $\sim 478 \text{ mg Ca}^{2+}/\text{l} + 1150 \text{ mg SO}_4^{2-}/\text{l}$ ) stark übersättigt. Ebenso wäre bei diesen Calcium- und Sulfatgehalten die Bildung von Ettringit möglich. In den DSC-Untersuchungen und den Röntgenbeugungsanalysen wurde jedoch weder sekundärer Gips noch Ettringit festgestellt. Aus den Sorptionsuntersuchungen im Abschnitt 5.3.9 geht hervor, dass etwa eine halbe Minute nach dem Mischen maximal nur noch rd. 7 % der ursprünglichen Zugabemenge an LVZ in der Porenlösung vorlagen. Bei einer Zugabemenge von 2 M.-% LVZ bezogen auf das Bindemittel und einem Wirkstoffgehalt (PBTC) von rd. 15 M.-% (s. Tafel A.3) verbleiben demnach nur rd. 0,02 M.-% PBTC zur Komplexbildung von Ionen in der Porenlösung. Bei einem Wasser/Bindemittel-Verhältnis von 0,50 und unter der Annahme des maximalen Bindungsvermögens von PBTC für Calcium ( $\text{Ca}^{2+}/\text{PBTC} = 2,5$ ; s. Abschnitt 2.6.2) könnten 0,02 M.-% PBTC nur rd. 160 mg  $\text{Ca}^{2+}$  je Liter Porenlösung zusätzlich komplexieren. Die wesentlich höheren Calcium- und Sulfatkonzentrationen in den Porenlösungen von Proben mit LVZ waren deshalb vermutlich nicht nur auf die Gehalte an Calcium- und Sulfat-Ionen, sondern auch auf das in submikroskopischen Kristallkeimen gebundene „ungelöste“ Calcium und Sulfat zurückzuführen. Die Adsorption von PBTC an den Wachstumsstellen der Kristallkeime hemmte das weitere Kristallwachstum. Die submikroskopischen Keime konnten den  $0,45\text{-}\mu\text{m}$ -Membranfilter passieren und waren somit Bestandteil der Porenlösung. Deshalb kann selbst eine weit unter-

stöchiometrische Dosierung an PBTC zur Stabilisierung einer „übersättigten“ Lösungen führen (s. Abschnitt 2.6.2, Tafel 2.5).

Die im Vergleich zu den Klinkern bei Zugabe von LVZ wesentlich geringer ausfallende Erhöhung der Calcium- und Sulfatkonzentrationen in den Porenlösungen des jeweiligen Zements (Z I und Z II) ist vermutlich auf zwei Dinge zurückzuführen. Erstens stand dem LVZ zum Ladungsausgleich beim Zement ein weitaus größeres Angebot an schnell verfügbarem Calcium aus den Sulfatträgern zur Verfügung, so dass calciumfreisetzende Reaktionen, wie z. B. die Hydrolyse von  $C_3A$  bzw.  $C_4AF$  nicht beschleunigt wurden. Zweitens verhinderte die auf den Aluminatoberflächen gebildete Schicht aus primärem Ettringit einen direkten Zugriff des LVZ auf die Calciumaluminat. Die verzögernde Wirkung der primärem Ettringitschicht wurde durch das schwer lösliche Calciumphosphonat verstärkt.

### **5.3.12 Zusammenfassung**

Aus den in Abschnitt 5.3 durchgeführten chemisch-mineralogischen Untersuchungen an Klinkern und daraus hergestellten Zementen lässt sich Folgendes ableiten:

Der LVZ wurde innerhalb von rd. 30 Sekunden zu mehr als 90 % an den Partikeloberflächen durch Adsorption bzw. durch Fällung gebunden.

Sowohl bei Klinker K I als auch bei Klinker K II wurde durch Zugabe von LVZ, insbesondere bei sofortiger Zugabe, die Bildung von C-A-H, wie z. B.  $C_2AH_8$  und  $C_4AH_{11-13}$ , kurzzeitig verstärkt. Die C-A-H waren röntgenamorph. Danach wurde die weitere Hydratation der Calciumaluminat und Calciumsilicate stark verzögert. Eine verstärkte Bildung hexagonaler Calciumaluminathydrate infolge einer Zugabe von LVZ wurde auch bei den Untersuchungen an reinen Klinkerphasen ( $C_3A$ ,  $C_4AF$ ) beobachtet (s. Abschnitt 5.2). Die in den Porenlösungen der Klinker ermittelten hohen Calcium- und Sulfatgehalte zu Beginn der Hydratation sind hauptsächlich auf die durch LVZ hervorgerufene verstärkte Calciumaluminathydratation zurückzuführen. Zusätzlich stabilisierte der in der Porenlösung verbleibende Wirkstoffrest des LVZ submikroskopische Kristallkeime, wie z. B.  $CaSO_4$  oder Ettringit. Mit wiedereinsetzender Hydratation sanken die Calcium- und Sulfatkonzentrationen in der Porenlösung ab.

Bei den aus den Klinkern K I und K II durch Sulfatzugabe hergestellten Zementen Z I und Z II wurde die Hydratation durch den LVZ entsprechend der Zugabemenge bis auf die Bildung von primärem Ettringit stark verzögert. Bei den Untersuchungen an Gemischen aus  $C_3A$  bzw.  $C_4AF$  mit Halbhydrat und Anhydrit ( $C_3A-SO_3-2$ ;  $C_4AF-SO_3-2$ , s. Abschnitt 5.2) wurde die Bildung von primärem Ettringit durch LVZ sogar verstärkt.

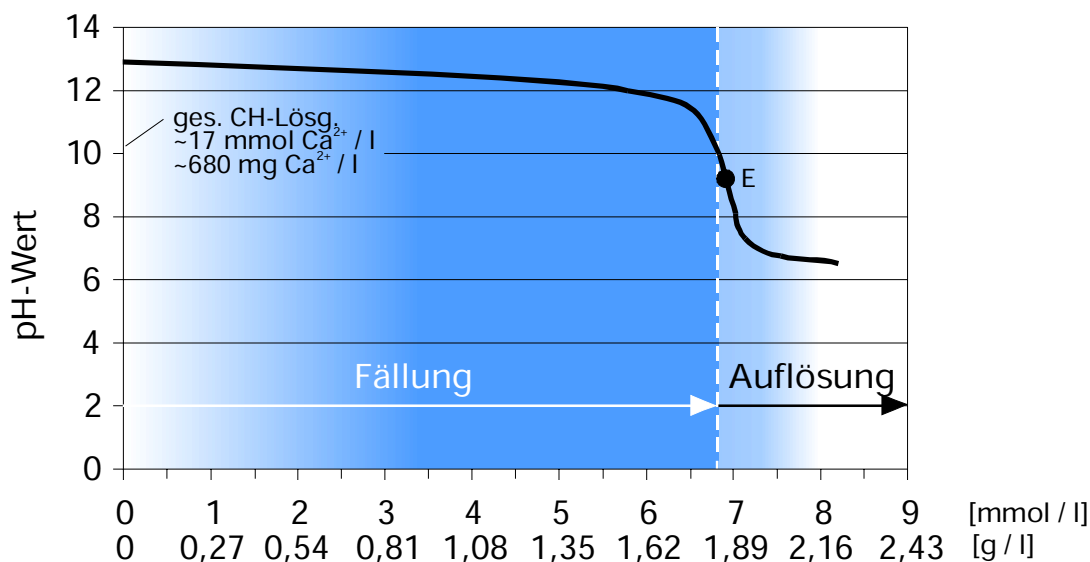
Bei nachträglicher Zugabe wirkte der LVZ stets stärker verzögernd als bei sofortiger Zugabe im Zubewasser.

Verzögernd wirkende organische Verbindungen, wie sie teilweise auf den  $C_3S$ -Oberflächen der Probe  $C_3S$ -2 mittels EDX-Analyse bestimmt wurden (s. Abschnitt 5.2.2), konnten auf den Oberflächen der Klinker- bzw. Zementpartikel nicht nachgewiesen werden. Hierzu bedarf es weiterer Untersuchungen.

Während LVZ bei reinem  $C_3S$  zu einer vollständigen Blockierung der Hydratation bis zu 180 Tagen führte (s. Abschnitt 5.2), wiesen alle untersuchten Klinker und Zemente, die mit bis zu 2,0 M.-% LVZ bezogen auf den Klinker bzw. Zement verzögert waren, im Alter von 28 Tagen mindestens den gleichen Hydratationsfortschritt auf wie die entsprechende unverzögerte Referenzprobe. Das deutet auf eine nach der Verzögerung einsetzende schnellere Hydratation der Proben hin.

#### 5.4 Bindung von Calcium durch den Langzeitverzögerer

Im Bild 5.2 ist die Entwicklung des pH-Werts über der zugegebenen Wirkstoffmenge (PBTC) je Liter einer gesättigten Calciumhydroxid-Lösung (CH-Lösung) aufgetragen. Die Intensität des Hintergrundes steht schematisch für die aufgetretene Trübung der Lösung durch Fällungsprodukte.



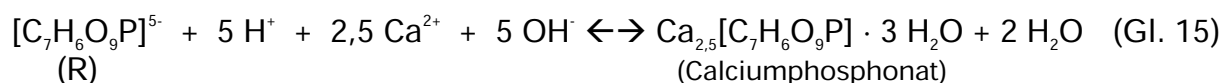
Gehalt an PBTC je Liter Lösung in mmol bzw. g

Bild 5.2: Entwicklung des pH-Werts und Fällungsreaktionen bei Zugabe von PBTC zu einer gesättigten Calciumhydroxid-Lösung

Ausgehend von einer klaren feststofffreien, gesättigten CH- Lösung mit pH 12,7 fiel der pH-Wert bis zu einer Zugabemenge von rd. 6,4 mmol PBTC / l CH-Lösung

gleichmäßig auf rd. pH 11,4 ab. Dieser in Bezug auf die Zugabemenge relativ schwache Abfall des pH-Werts deutet auf eine puffernde Wirkung der Phosphonsäure hin. Dabei konkurrieren vermutlich freie Ladungsträger des Säurerests mit den OH<sup>-</sup>-Ionen um die jeweils neu abgespaltenen Protonen der PBTC. Der Äquivalenzpunkt (E), bei dem die zugebene Menge an PBTC äquivalent zur CH-Menge ist, lag in etwa bei rd. 7,0 mmol PBTC /l CH-Lösung und war mit einem deutlichen pH-Sprung verbunden.

Sofort nach Zugabe von PBTC zur gesättigten CH-Lösung trat eine milchige Trübung ein, die sich mit steigender Zugabemenge verstärkte. Im Bereich von etwa 3,0 bis 6,8 mmol PBTC /l CH-Lösung war die Trübung am stärksten und es fiel ein weißer, flockiger Niederschlag aus. Die weitere Zugabe von PBTC führte zur allmählichen Auflösung des Niederschlags und ab rd. 8 mmol PBTC /l CH-Lösung war die Lösung wieder klar. Analysen ergaben, dass es sich bei dem Niederschlag, der sich bis zu einer Zugabemenge von 6,8 mmol PBTC /l CH-Lösung gebildet hatte, um röntgenamorphes, in Wasser schwer lösliches Calciumphosphonat handelte, das etwa 2,5 mol Calcium enthielt. Um diese Menge an Calcium binden zu können, muss PBTC nahezu vollständig dissoziiert vorgelegen haben (s. Bild 2.5 im Abschnitt 2.6.2 bzw. Gl. 14). Das bestätigt die Angaben in [Bie 93] bzw. in Tafel 2.4, dass PBTC bei pH-Werten über pH 8,1 nahezu vollständig deprotoniert ist. Die Bildung von Calciumphosphonat könnte entsprechend (Gl. 15) erfolgt sein. Die Untersuchungen ergaben, dass im Calciumphosphonat Kristallwasser gebunden war. Der bei 40 °C getrocknete Niederschlag enthielt noch rd. 3 mol Wasser (s. Gl. 15), welches bei rd. 105 °C vollständig ausgetrieben werden konnte.



In gesättigter CH-Lösung bildete sich schwer lösliches Calciumphosphonat nur bis zu einer Zugabemenge von rd. 6,8 mmol bzw. rd. 1,8 g PBTC /l CH-Lösung. Stöchiometrisch waren bei dieser Zugabemenge alle Calcium-Ionen im Calciumphosphonat gebunden. Die weitere Zugabe von PBTC führte zu einer deutlichen Absenkung des pH-Werts. Die Säure (PBTC) kann nach [Bie 93] zwischen pH 5,6 und pH 8,1 noch 3 bis 4 Protonen abspalten. Aufgrund des Calciummangels verschob sich das Gleichgewicht hin zu calciumärmeren löslichen Komplexen und der Niederschlag löste sich auf. Auch in [Bay 98] wird berichtet, dass PBTC zunächst schwer lösliche Salze mit mehrwertigen Ionen bilden kann, die sich dann mit steigender Zugabemenge in lösliche Komplexe umwandeln.

Rechnerisch können die bei der Langzeitverzögerung von Normalbeton (300 kg

Zement, w/z=0,6) üblichen Zugabemengen des Langzeitverzögerers von bis zu 2,0 M.-% bezogen auf den Zement zu PBTC-Konzentrationen von bis zu rd. 19 mmol (5100 mg) PBTC /l Zugabewasser führen. Diese Wirkstoffmenge benötigt für die Bildung von schwer löslichem Calciumphosphonat in etwa 48 mmol (1920 mg)  $\text{Ca}^{2+}$  /l. Hydratisierender Zement stellt ein nahezu „unerschöpfliches“ Calciumangebot zur Verfügung, so dass man davon ausgehen kann, dass bei einer Zugabe von LVZ zum Frischbeton immer Calciumphosphonat entsprechend (Gl. 15) gebildet wird, welches aufgrund seiner geringen Löslichkeit Auslöser für die Langzeitverzögerung ist. Wird das Zusatzmittel in höheren Dosen oder direkt zum unhydratisierten Zement gegeben, kann das unmittelbar zur Verfügung stehende Calciumangebot in der Lösung für die Bildung von schwer löslichem Calciumphosphonat zu gering sein. Im Vergleich zum Zement weist Klinkermehl, aufgrund der fehlenden Sulfatträgeroptimierung, einen wesentlich geringeren Calciumgehalt in der Porenlösung auf, so dass insbesondere bei der direkten Zugabe mit dem Zugabewasser das unmittelbar zur Verfügung stehende Calciumangebot in der Lösung für die Bildung von schwer löslichem Calciumphosphonat zu gering sein kann. Dabei können calciumärmere lösliche Komplexe entstehen. Wahrscheinlicher ist jedoch eine kurzzeitige Beschleunigung von Hydratationsreaktionen, bei denen Calcium-Ionen freigesetzt werden, die dann mit dem Wirkstoff PBTC zu schwer löslichem Calciumphosphonat reagieren.

Aufgrund der beim Einsatz von LVZ z. T. gleichzeitig beobachteten Beschleunigung calciumliefernder Reaktionen und der starken Anfangsverflüssigung der Leime, Mörtel und Betone kann man davon ausgehen, dass Calciumphosphonat sowohl als Niederschlag als auch direkt auf den Partikeloberflächen gebildet wird.

## **5.5 Einfluss des Langzeitverzögerers auf das Erstarren von Leimen und Mörteln sowie die Mörteldruckfestigkeit**

### **5.5.1 Erstarren von Leim und Mörtel ohne Zusatzmittel**

In Tafel 5.1 sind die Erstarrungszeiten von Leimen und Mörteln, die mit den Klinkern K I und K II bzw. mit den Zementen Z I, Z II und Z III hergestellt wurden, zusammengestellt. Der Erstarrungsbeginn der Leime wurde nach DIN EN 196-3 bei Normsteife sowie bei Wasserzementwerten von 0,25 und 0,50 bestimmt. Der Erstarrungsbeginn der Mörtel wurde entsprechend DIN EN 480-2 ermittelt und der Wasserzementwert betrug 0,50. Wie aus den Erstarrungszeiten hervorgeht, erstarrten die Klinkerleime bei Normsteife bzw. bei dem niedrigen Wasserzementwert von 0,25 früher als die entsprechenden Zementleime.

Tafel 5.1: Erstarrungszeiten von Referenzmörteln und -leimen mit unterschiedlichen Wasserzementwerten nach Vicat unter Verwendung verschiedener Fallgewichte (300 g, 1000 g)

Erstarrungsprüfung			Erstarrungsbeginn in h <sup>1)</sup>				
an	w/z	nach	K I	Z I	K II	Z II	Z III
Leim	0,23-0,27 <sup>2)</sup>	DIN EN 196-3 <sup>3)</sup>	0,10	2,75	1,40	2,00	3,25
	0,25		0,20	2,80	1,30	3,00	n. b.
	0,50		16,0	7,0	16,0	6,0	n. b.
Mörtel	0,50	DIN EN 480-2 <sup>4)</sup>	14,0	5,0	15,0	4,0	4,3

<sup>1)</sup> K = Klinker , Z = Zement

<sup>2)</sup> Wasseranspruch bei Normsteife für Klinker und Zement siehe Tafel A.2

<sup>3)</sup> Vicat-Gerät mit 300 g Fallgewicht

<sup>4)</sup> Vicat-Gerät mit 1000 g Fallgewicht

n. b. = nicht bestimmt

Dagegen erstarrten bei einem Wasserzementwert von 0,50 die Zementleime und -mörtel eher als die entsprechenden Klinkerleime bzw. -mörtel. Probe K I-0 erstarrte nach rd. 16 Stunden und die Probe Z I-0 bereits nach rd. 7 Stunden. Aus den DSC-Messungen der Probe K I-0 (Bild B.75) und der Probe Z I-0 (Bild B.78) geht hervor, dass der jeweilige Erstarrungsbeginn stets mit der Bildung von C-S-H verbunden war. Ein Vergleich zwischen den ESEM-Aufnahmen der Proben K II-0 (Bild B.57) und Z II-0 (Bild B.60) sowie ein Vergleich zwischen den entsprechenden DSC-Messkurven von K II-0 (Bild B.81) und Z II-0 (Bild B.84) zeigt, dass der bei Probe Z II-0 bereits nach rd. 6 Stunden ermittelte Erstarrungsbeginn auch auf die Bildung von C-S-H zurückzuführen war. Beim Klinker K II-0 bildeten sich entsprechende C-S-H erst später, was zu einem deutlich späteren Erstarren nach rd. 16 Stunden führte.

Im sehr dichten Gefüge, z. B. bei  $w/z = 0,25$ , reichte die Ausbildung von blättchenförmigen hexagonalen Calciumaluminathydraten bei beiden Klinkern immer aus, um ein Erstarren hervorzurufen. Bei größeren Partikelabständen, z. B. bei  $w/z = 0,50$ , führten erst die nadelförmigen Calciumsilicathydrate zum Erstarren. Die Anwesenheit von Sulfat förderte den Umsatz der Calciumsilicate nach der Induktionsperiode. Dadurch wurde die Bildung von Calciumsilicathydraten beschleunigt, so dass die Zemente bei hohen Wasserzementwerten früher als die entsprechenden Klinker erstarrten und höhere Festigkeiten aufwiesen.

### 5.5.2 Erstarren von Leim und Mörtel mit Langzeitverzögerer

Aus den in Tafel A.7 zusammengestellten Erstarrungszeiten geht hervor, dass der Erstarrungsbeginn der aus den Klinkern hergestellten Zemente (Z I, Z II) und des handelsüblichen Zements Z III durch Zugabe von LVZ stets planmäßig verzögert werden konnte. Dabei wirkte LVZ bei nachträglicher Zugabe (n) zum Zementleim bzw. -mörtel stärker als bei der Zugabe mit dem Zugabewasser (s).



Deutliche Umschlagreaktionen, bei denen der Langzeitverzögerer ein stark beschleunigtes Erstarren hervorrief, wurden ausschließlich bei den Portlandzementklinkern festgestellt und sind in Tafel A.7 fett hervorgehoben. Die Umschlagreaktionen traten bei beiden Klinkern gleichermaßen, bei der sofortigen Zugabe von LVZ etwas ausgeprägter und meist über das gesamte Zugabespektrum von 1,0 bis 5,0 M.-% auf. Wie die Untersuchungen in Abschnitt 5.3 ergaben, sind diese Umschlagreaktionen auf die verstärkte Bildung von C-A-H zurückzuführen.

Der Befund, dass bei allen Zementen das Erstarren durch LVZ stets planmäßig verzögert werden konnte, zeigt, wie wichtig die ersten Reaktionen der oberflächennahen Aluminatphasen mit gelöstem Sulfat zu feinkörnigem primären Ettringit für eine optimale Wirkungsweise des Langzeitverzögerers sind. Die Bildung von Ettringit wurde durch den Verzögerer nicht beeinträchtigt (s. Abschnitte 5.2.5 und 5.3.12). Die Ergebnisse unterstreichen die Bedeutung der Sulfatträgerzugabe im Hinblick auf die erwünschte Bildung einer Ettringitschicht nicht nur für die Erstarrungsregelung des Zements, sondern auch für die erwünschte Wirkungsweise des Langzeitverzögerers. Untersuchungen in [Ric 02, Ric 02a] haben gezeigt, dass auch andere verzögernd wirkende Stoffe, wie z. B. Saccharose und Tetrakaliumpyrophosphat, bei Zugabe zu Klinkermehl zu einem schnellen Erstarren führten und dagegen bei Zementen das Erstarren verzögerten.

### **5.5.3 Einfluss des Langzeitverzögerers auf die Mörteldruckfestigkeit**

In Tafel A.7 sind die nach 2, 7 und nach 28 Tagen an Mörtelprismen ermittelten Druckfestigkeiten zusammengestellt.

Der Einfluss von LVZ auf die Mörteldruckfestigkeit war bei den einzelnen Klinkern und Zementen unterschiedlich. Die mit steigender Zugabemenge an LVZ zunehmende Verflüssigung der Mörtel einerseits sowie teilweise schnelles Erstarren andererseits führte zu einer erhöhten Streubreite der bestimmten Festigkeiten. Unter Beachtung dieser Gegebenheiten lassen sich folgende Schlussfolgerungen ziehen.

- Im Allgemeinen verzögerten Zugaben von 2,0 M.-% LVZ bei allen Proben unabhängig vom Zugabezeitpunkt bereits deutlich den Erhärtungsvorgang, so dass sich bis zu 7 Tagen meist keine oder nur geringe Druckfestigkeiten ausbilden konnten.
- Die Zugabe von LVZ führte bei Klinker K I unabhängig vom Zugabezeitpunkt i. d. R. zu einer Erhöhung der Druckfestigkeit nach 28 Tagen. Die Druckfestigkeiten der Mörtelprismen aus Zement Z I wurden durch LVZ in gleichem Maße verringert. Die 28-d-Mörteldruckfestigkeiten von Prismen mit Klinker K II und Zement Z II wurden durch den Langzeitverzögerer bei Zugabemengen von bis zu 2,0 M.-% kaum beeinträchtigt. Die Mörtelprismen mit dem handelsüblichen Zement Z III wiesen bei Zugabe von Langzeitverzögerer,

ähnlich wie bei Zement Z I, bei allen Prüfterminen geringere Druckfestigkeiten als der Referenzmörtel (ZIII-0) auf. Bei Zugaben von 5,0 M.-% LVZ erhärteten die Prismen z. T. bis zu rd. 60 Tagen überhaupt nicht.

- Ein signifikanter Einfluss des Zugabezeitpunktes auf die Mörteldruckfestigkeit im Alter von 28 Tagen wurde nicht festgestellt.
- Die Umschlagreaktionen, in der Tafel A.7 fett hervorgehoben, führten nur zu einem frühen oder verkürzten Erstarren, jedoch nicht zu einer früheren Festigkeitsentwicklung.

## 5.6 Einfluss des Langzeitverzögerers auf die Eigenschaften von Beton

### 5.6.1 Frischbetoneigenschaften

Wie aus Bild 5.3 hervorgeht, führte die Zugabe von LVZ zu einer starken Verflüssigung des entsprechend Tafel 4.3 (s. Abschnitt 4.4) zusammengesetzten Betons.

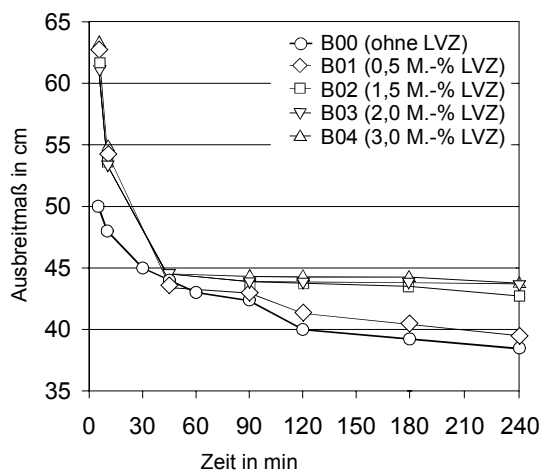


Bild 5.3: Ausbreitmaß von Beton ohne und mit LVZ

Der Referenzbeton (B00) wies unmittelbar nach dem Mischen ein Ausbreitmaß von rd. 50 cm (Ausbreitmaß-Klasse F4) auf. Bereits die Zugabe von 0,5 M.-% LVZ führte zu einer sehr fließfähigen Konsistenz mit Ausbreitmaßen von rd. 63 cm (Ausbreitmaß-Klasse F6). Höhere Zugabemengen erhöhten das Anfangsausbreitmaß nicht weiter. Nach rd. 45 Minuten wiesen alle Betone ein Ausbreitmaß von rd. 44 cm auf. Innerhalb von rd. 240 Minuten sank dann das Ausbreitmaß der Referenzmischung (B00) auf rd. 38 cm, das von Beton B01 auf rd. 39 cm ab. Die Konsistenz der übrigen mit LVZ verzögerten Betone B02, B03 und B04 änderte sich im weiteren Verlauf bis zu 240 Minuten kaum.

### 5.6.2 Festbetoneigenschaften

#### 5.6.2.1 Betondruckfestigkeit

Wie aus Bild 5.4 hervorgeht, nahmen die Betondruckfestigkeiten im Alter von

2, 7 und 28 Tagen i. d. R. mit steigender Zugabemenge an LVZ entsprechend der Verzögerungsdauer ab. Beton B04 zeigte bis zu rd. 14 Tagen keine Festigkeitsentwicklung. Nach 91 Tagen erreichte der mit 0,5 M.-% LVZ verzögerte Beton in etwa die gleiche Druckfestigkeit wie der Referenzbeton. Die Druckfestigkeiten der verzögerten Betone B02, B03 und B04 lagen zu diesem Zeitpunkt in etwa auf gleichem Niveau und etwas über der 28d-Druckfestigkeit des Referenzbetons (B00). Prüfungen nach etwa 8 Monaten ergaben in etwa die gleichen Druckfestigkeiten wie nach 91 Tagen.

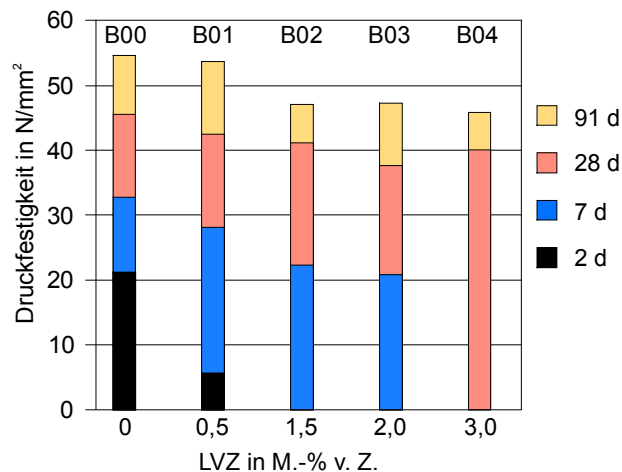


Bild 5.4: Druckfestigkeiten von Beton ohne und mit LVZ im Alter von 2, 7, 28 und 91 Tagen

In der Literatur ist man sich dagegen weitgehend einig, dass verzögerte Betone im Vergleich zu unverzögerten Betonen entsprechend der Verzögerungszeit erwartungsgemäß niedrigere Frühfestigkeiten und im Alter von 28 Tagen meist geringfügig höhere Druckfestigkeiten aufweisen [Wal 60, Tut 60, Pol 60, How 60, Pri 60, Mac 60, Ker 87, Ram 95, Nag 97, Wen 97, Mue 99]. Die Ursachen für die höheren Endfestigkeiten sind noch nicht vollständig geklärt. Die meisten Verzögerer wirken jedoch stark verflüssigend, so dass man wie bei den Verflüssigern und Fließmitteln davon ausgeht, dass die Zementpartikel in verzögerten Zementleimen wesentlich dispergierter vorliegen und aufgrund der gleichmäßigeren Verteilung und besseren Zugänglichkeit für das Wasser nach der anfänglichen Verzögerung deutlich schneller Hydratisieren können [Ram 95].

Die bei den eigenen Versuchen im Vergleich zu den Mörteln (s. Abschnitt 5.5.3 und Tafel A.7) größeren Festigkeitseinbußen der stark verzögerten Betone im Alter von 28 Tagen sowie die gegenüber dem Referenzbeton deutlich geringeren Festigkeiten nach 28 und 91 Tagen sowie 8 Monaten waren vermutlich auf eine zu kurze Wasserlagerung der verzögerten Betone zurückzuführen. Während Leime bis zum Prüftermin in dicht verschlossenen PE-Flaschen und Mörtel unter Wasser lagerten, wurden alle Betone, wie im Abschnitt 4.2.17 erläutert, nach der Herstellung 7 Tage bei 20° C / 100 % rel. Luftfeuchte (Nebelkammer) und anschließend bis zum jeweiligen Prüftermin im Klimaraum bei 20° C / 65 % rel. Luftfeuchte gelagert. Somit hatten die Betone ohne Verzögerer während der Hauptphase der Hydratation eine ausreichende Nachbehandlung. Den verzögerten Betonen, die sich bei wiedereinsetzender Hydratation bereits im Klimaraum

(20° C / 65 % rel. Luftfeuchte) befanden, fehlte ein entsprechendes Wasserangebot. Die Betone trockneten aufgrund des noch sehr porenreichen Zementsteingefüges aus, was zur Bildung von zusätzlichen Kapillarporen (s. Abschnitt 5.6.2.2) und somit zur Verminderung der Druckfestigkeiten führte [Loc 00].

In ergänzenden Untersuchungen, bei denen die Betone B02, B03 und B04 bis zum 28. Tag in der Nebelkammer gelagert wurden, ergaben sich ähnliche 28d-Druckfestigkeiten wie beim unverzögerten Ausgangsbeton B00. Das zeigt, dass bei entsprechender Nachbehandlung langzeitverzögerte Betone eine deutliche Nacherhärtung aufweisen und mindestens gleiche Druckfestigkeiten wie unverzögerte Betone gleicher Zusammensetzung erreichen.

#### **5.6.2.2 Einfluss des Langzeitverzögerers auf die Porosität der Feinmörtelmatrix von Beton**

Parallel zu den Untersuchungen der Betondruckfestigkeit wurde die Porosität der Feinmörtel von Beton B01 und B03 im Vergleich zum Referenzbeton B00 im Alter von 2, 7, 28 und 91 Tagen untersucht. Aufgrund der starken Verzögerung waren die Feinmörtel der Betone B01 bzw. B03 im Alter von 2 Tagen kaum bzw. nicht erstarrt, so dass zu diesem Zeitpunkt keine Untersuchungen mit der Quecksilberhochdruckporosimetrie durchgeführt werden konnten.

Bild B.91 im Anhang zeigt die Porenradienverteilung der einzelnen Feinmörtelanteile der Betone B00, B01 und B03. Aus dem Bild geht hervor, dass die Hydrationsprodukte den Porenraum des Zementsteins mit fortschreitender Hydratation immer mehr ausfüllten. Mit zunehmenden Hydrationsfortschritt nahmen die Gesamt- und die Kapillarporosität des Feinmörtels ab. Der Anteil an Gelporen vergrößerte sich im Verlauf der Hydratation erwartungsgemäß. Im Vergleich zu Probe B00 wiesen die Probe B01 im Alter von 7 und 28 Tagen und die Probe B03 auch noch im Alter von 91 Tagen, aufgrund der durch den Langzeitverzögerer stark verzögerten Hydratation, deutlich mehr Kapillarporen (Porenradius  $\geq 0,03 \mu\text{m}$ ) auf. Die Verschiebung der Porenradienverteilung hin zu kleineren Porenradien wurde durch die Zugabe von 2 M.-% Langzeitverzögerer (Probe B03) derart verlangsamt, dass selbst nach 7 Tagen noch große Mengen an Poren mit Radien über  $1 \mu\text{m}$  ermittelt wurden.

Bild 5.5 zeigt den Zusammenhang zwischen der Betondruckfestigkeit und der zugehörigen Kapillar- bzw. der Gesamtporosität der Feinmörtelmatrix. Erwartungsgemäß fiel die Betondruckfestigkeit mit steigender Kapillarporosität des Feinmörtels linear ab. Auch in [Loc 76a, Röß 85, Loc 00] wurde ein linearer Zusammenhang zwischen Druckfestigkeit und Kapillarporosität ermittelt.

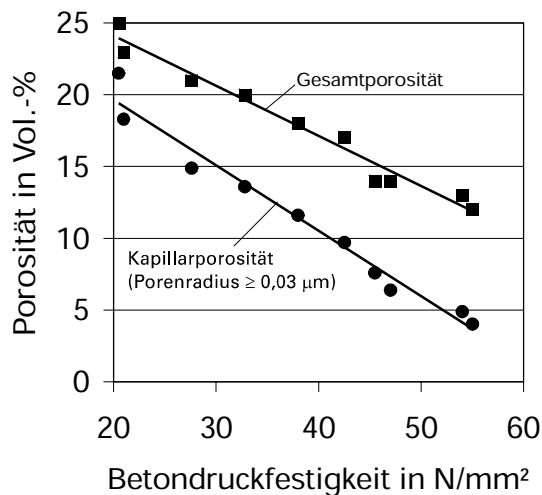


Bild 5.5: Porosität der Feinmörtelmatrix und Betondruckfestigkeit der Betone B00, B01 und B03

### 5.6.3 Einsatz des Langzeitverzögerers als Recyclinghilfe für Frischbeton

Im Bild 5.6 ist die Entwicklung des Ausbreitmaßes des Referenzbetons (B00) und der mit 1,5 bzw. 3,0 M.-% LVZ verzögerten Betone (B00-1,5 bzw. B00-3,0) über einen Zeitraum von bis zu 3 Tagen dargestellt. Bild 5.7 zeigt analog das Ausbreitmaß von Betonen, die aus 1/5 Anteil langzeitverzögertem Beton und 4/5 nicht verzögertem Frischbeton („Zuladebeton“, B00) bestehen.

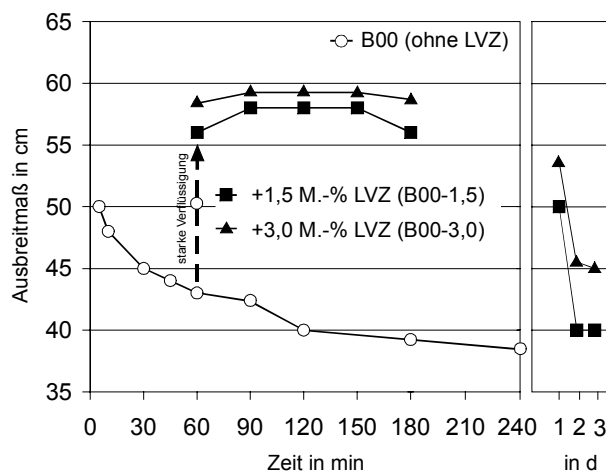


Bild 5.6: Ausbreitmaße von Betonen ohne und mit 1,5 bzw. 3,0 M.-% LVZ, Zugabe nach rd. 60 Minuten

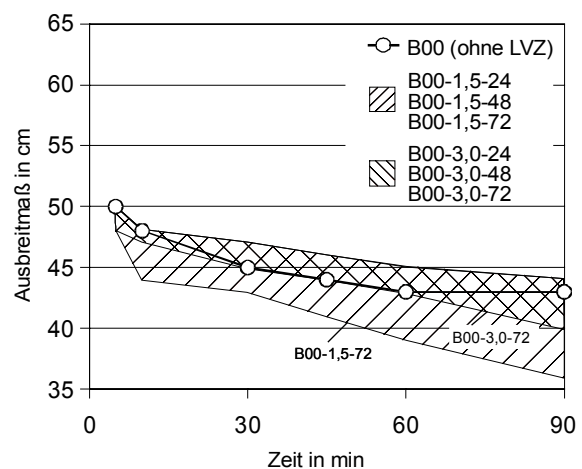


Bild 5.7: Ausbreitmaße von Betongemischen aus jeweils mit 1,5 bzw. 3,0 M.-% LVZ über 24, 48 und 72 Stunden verzögerten Beton und Frischbeton („Zuladebeton“) verzögerter Beton / „Zuladebeton“ = 1 / 4

Das Vermischen des langzeitverzögerten Betons mit Frischbeton erfolgte nach 24, 48 bzw. 72 Stunden. In der Grafik ist der Bereich der Ausbreitmaße je nach

Zusatzmittelmenge (1,5 M.-% bzw. 3,0 M.-%) unterschiedlich schraffiert. Die jeweilige Betonzusammensetzung ist in Tafel 4.4 im Abschnitt 4.4 angegeben.

Wie aus Bild 5.6 hervorgeht, führte die Zugabe von 1,5 bzw. 3,0 M.-% Langzeitverzögerer rd. 60 Minuten nach Mischungsende zu einer starken Rückverflüssigung des Betons. Die Konsistenz der verzögerten Betone änderte sich bis zu 3 Stunden nicht wesentlich. Nach einem Tag entsprachen die Ausbreitmaße des mit 1,5 M.-% LVZ verzögerten Betons (B00-1,5) immer noch in etwa dem Ausgangsausbreitmaß der Referenzmischung (B00). Der Beton mit der doppelten Menge an Langzeitverzögerer (B00-3,0) wies sogar eine noch etwas weichere Konsistenz auf. Selbst nach 3 Tagen lagen die Ausbreitmaße der verzögerten Betone noch im Bereich von 40 cm bis 45 cm. Aus Bild 5.7 geht hervor, dass lediglich Betongemische, die mit 1,5 M.-% LVZ über 72 Stunden verzögerten Beton (B00-1,5-72) enthielten, im Vergleich zum Referenzbeton ein stärkeres Ansteifen aufwiesen. Die Betongemische mit weniger lang verzögerten Betonen (24 und 48h) sowie die Gemische mit 3,0 M.-% LVZ wiesen ein in etwa gleiches Ansteifverhalten wie der Referenzbeton (B00) auf.

Im Bild 5.8 sind die Druckfestigkeiten von mit „Zuladebeton“ bzw. mit 4,0 M.-% Beschleuniger „reaktivierten“ Recyclingbetonen im Alter von 2, 7, 28 und 91 Tagen dargestellt (Zusammensetzung s. Tafel 4.4).

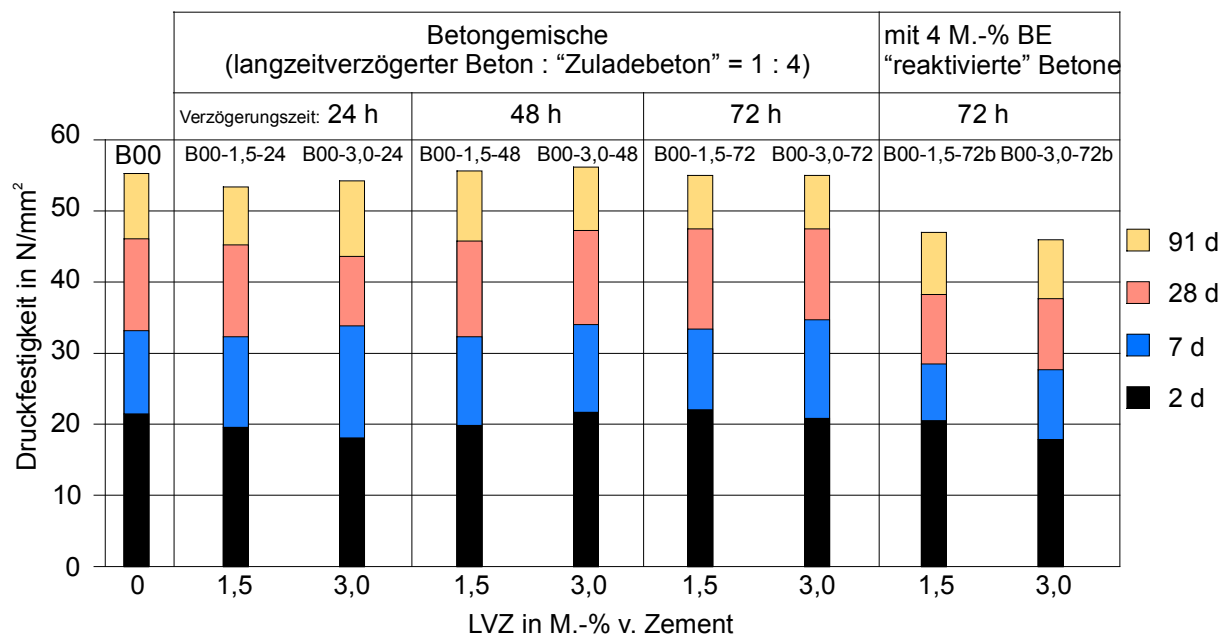


Bild 5.8: Druckfestigkeiten von Betongemischen aus einem Masseteil mit 1,5 bzw. 3,0 M.-% LVZ verzögerten Beton (Verzögerungszeit: 24, 48, 72 h) und vier Masseteilen Frischbeton sowie von zwei Betonen, deren Hydratation nach einer Verzögerungszeit von 72 Stunden mit 4,0 M.-% Erstarrungsbeschleuniger „reaktiviert“ wurde

Wie aus dem Bild 5.8 hervorgeht, wiesen die Betongemische, die aus einem Teil langzeitverzögerten Beton und vier Teilen „Zuladebeton“ zusammengesetzt waren, im Vergleich zum Referenzbeton (B00) im Alter von 2, 7, 28 und 91 Tagen nahezu gleiche Druckfestigkeiten auf. Ein Einfluss der zugegebenen Verzögerermenge und der Verzögerungszeit der langzeitverzögerten Betone auf die Betondruckfestigkeit wurde nicht festgestellt.

Die langzeitverzögerten Betone, die nicht mit „Zuladebeton“ vermischt, sondern denen nach 72 Stunden 4,0 M.-% Erstarrungsbeschleuniger zugegeben wurde, wiesen im Vergleich zur Referenzmischung nahezu gleiche 2-Tage-Druckfestigkeiten, aber erwartungsgemäß niedrigere 7-, 28- und 91-Tage-Druckfestigkeiten auf.

Die Versuche haben gezeigt, dass die direkte Wiederverwendung von Restbeton (s. Abschnitt 2.6.1, Bild 2.4, Verfahren 3) durch Vermischen des verzögerten Betons mit der 4fachen Menge an Frischbeton selbst bei Zugabemengen von bis zu 3,0 M.-% LVZ (zulässige Einsatzmenge lt. Hersteller: ~2,2 M.-%) und Verzögerungszeiten von bis zu 72 Stunden auch ohne den Einsatz eines Beschleunigers sicher durchführbar ist.

## **6 Modell zu den Wirkungsmechanismen des Langzeitverzögerers (LVZ) auf Basis von 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure (PBTC)**

### **6.1 Allgemeines**

Hauptwirkstoff des verwendeten Langzeitverzögerers LVZ ist 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure (PBTC). PBTC kann im alkalischen Milieu bis zu fünf Protonen abspalten und bindet bevorzugt Calcium-Ionen. Vollständig deprotoniert kann 1 mol PBTC (270 g) bis zu 2,5 mol Calcium (rd. 100 g) binden (s. Abschnitt 2.6.2). Die Untersuchungen zur Sorption (s. Abschnitt 5.3.9) und zur Calciumbindung (s. Abschnitt 5.4) haben gezeigt, dass der Säurerest innerhalb weniger Minuten röntgenamorphes, schwer lösliches Calciumphosphonat entsprechend (Gl.15) bildet. Ähnlich wie bei den verflüssigend wirkenden Zusatzmitteln [Spa 95a] ruft die Anlagerung der negativ geladenen Säurerest-Ionen an positiv geladene Stellen der Zementpartikel eine Veränderung der elektrischen Ladung an der Kornoberfläche hervor. Dabei können zunächst calciumarme lösliche Komplexe mit negativer Ladung entstehen. Die Umladung in negative Richtung führt zum Abbau von Agglomeraten, was eine Dispergierung der Partikel zur Folge hat und somit die starke Verflüssigung der mit LVZ vermischten Mörtel und Betone erklärt (s. Abschnitte 5.5.3, 5.6.1 und 5.6.3). Die relativ schnelle Konsistenzabnahme ist vermutlich auf eine Verbrückung der negativ geladenen Partikel durch im Verlauf der Hydratation neu gebildete positive Ladungsträger, z. B.  $\text{Ca}^{2+}$ , zurückzuführen. Dabei entsteht schwer lösliches Calciumphosphonat.

Enthält die Porenlösung bei Zugabe von PBTC weniger Calcium-Ionen als durch PBTC gebunden werden können, führt der durch die Bildung von Calciumphosphat hervorgerufene Entzug von Calcium-Ionen aus der Porenlösung zu einer Veränderung der Lösungsgleichgewichte und zu einem verstärkten Umsatz reaktiver Klinkerphasen, z. B. von  $C_3A$ .

Die in den Untersuchungen gewonnenen Erkenntnisse zum Einfluss von LVZ auf Basis von PBTC auf die Hydratation von Klinkerphasen, technischem Klinker und Portlandzement sind im Folgenden in schematischen Darstellungen über eine Hydrationsdauer von bis zu 28 Tagen zusammengefasst (Bild 6.1 bis Bild 6.6). Hierbei wird insbesondere der Einfluss auf die frühe Hydratation unmittelbar nach der Zugabe des Langzeitverzögerers betrachtet. In den Bildern wurden mit Ausnahme der organischen Komponenten und Ionen die Kurzformen der Silicatchemie verwendet.

## 6.2 Hydratation reiner Klinkerphasen in Anwesenheit von LVZ

Im Bild 6.1 ist der Verlauf der Hydratation von  $C_3A$  und  $C_4AF$  ohne und mit Langzeitverzögerer jeweils gegenübergestellt.

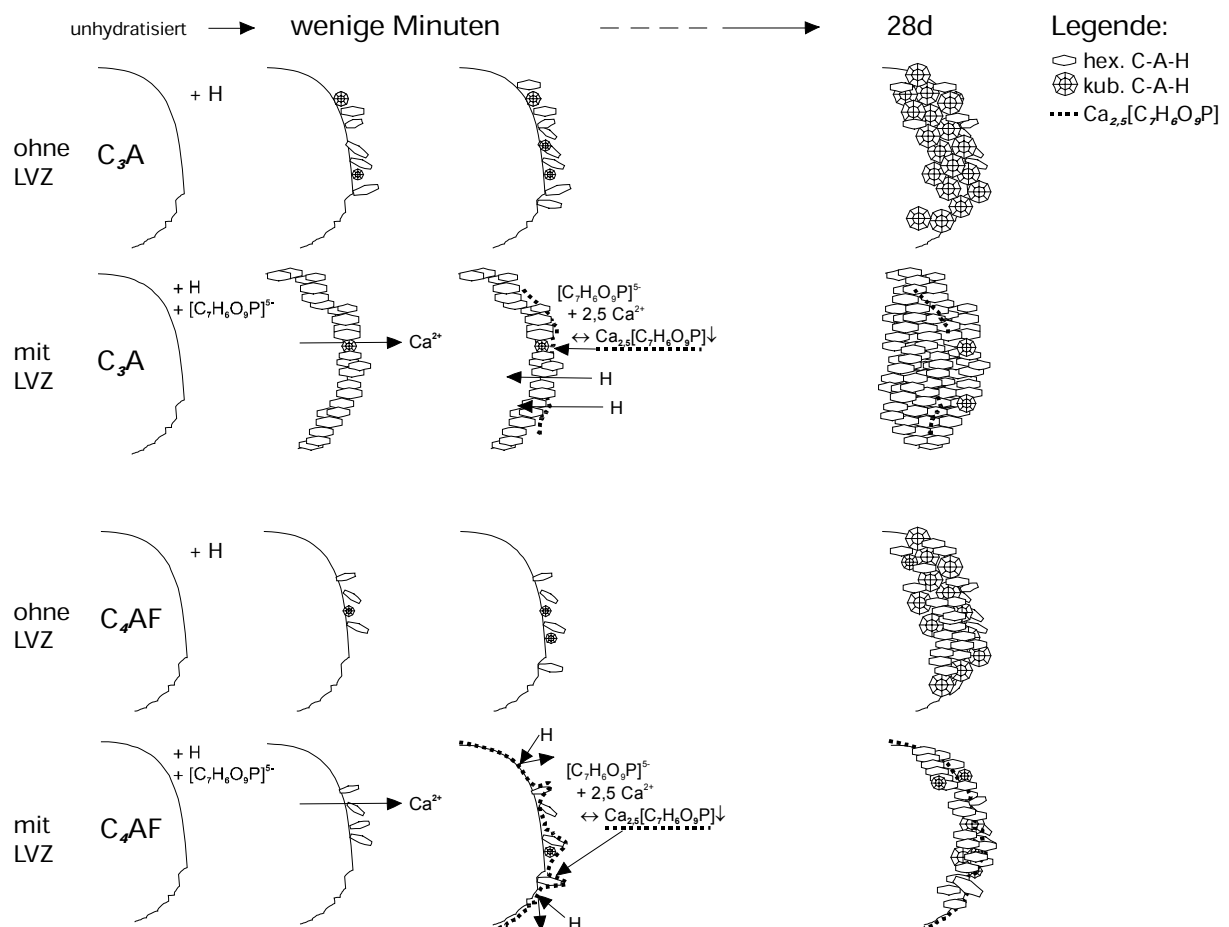


Bild 6.1: Schematische Darstellung der Hydratation von  $C_3A$  und  $C_4AF$  ohne und mit Langzeitverzögerer



Aus dem Bild geht hervor, dass die Anfangshydratation des zementfeinen  $C_3A$  zu hexagonalen C-A-H (z. B.  $C_2AH_8$ ,  $C_4AH_{11-13}$ ) durch LVZ sehr stark beschleunigt wird. Das ist auf den durch die Bindung von Calcium-Ionen durch PBTC hervorgerufenen kurzfristig vorliegenden Calciummangel in der Porenlösung zurückzuführen. Dabei freigesetzte Calcium-Ionen reagieren entsprechend (Gl.15) umgehend mit dem Phosphonsäurerest ( $[C_7H_6O_9P]^{5-}$ ) zu schwer löslichem Calciumphosphonat ( $Ca_{2,5}[C_7H_6O_9P]$ ). Für eine wirksame Verzögerung der Hydratation müssen die Partikeloberflächen mit schwer löslichem Calciumphosphonat bedeckt werden. Bei sehr reaktivem  $C_3A$  bilden sich sehr schnell erhebliche Mengen an C-A-H mit einer großen spezifischen Oberfläche aus. Die Menge an schwer löslichem Calciumphosphonat ( $Ca_{2,5}[C_7H_6O_9P]$ ) reicht nicht aus, um diese Oberfläche vollständig zu bedecken. Wasser kann z. T. ungehindert zur  $C_3A$ -Oberfläche vordringen, und der  $C_3A$ -Umsatz kann je nach Reaktivität durch den Langzeitverzögerer sogar erhöht werden. Der Umsatz des reaktionsträgeren  $C_4AF$  wird durch LVZ nicht erhöht. Aufgrund der im Vergleich zum  $C_3A$  niedrigeren Reaktivität bilden sich im gleichen Zeitraum weniger Hydratationsprodukte, so dass in Abhängigkeit von der Zugabemenge das gebildete Calciumphosphonat für eine vollständige Bedeckung der Oberfläche und damit für eine Verzögerung ausreicht. Sowohl bei der Hydratation von  $C_3A$  als auch beim  $C_4AF$  führte PBTC zu einer verstärkten Bildung von stabilen hexagonalen C-A-H. Die Ursachen dafür sind noch nicht abschließend geklärt. Als ein Grund dafür könnte z. B. der Einbau von PBTC-Molekülen in das Kristallgitter der C-A-H angesehen werden. Bei Gemischen aus  $C_3A$  bzw.  $C_4AF$  und Sulfatträgern wird die Bildung von Ettringit anfangs kurz beschleunigt. Der weitere Hydratationsfortschritt, selbst die Umwandlung von Halbhidrat ( $C\bar{S}H_{0,5}$ ) in Gips ( $C\bar{S}H_2$ ), wird stark verzögert (nicht als Bild dargestellt).

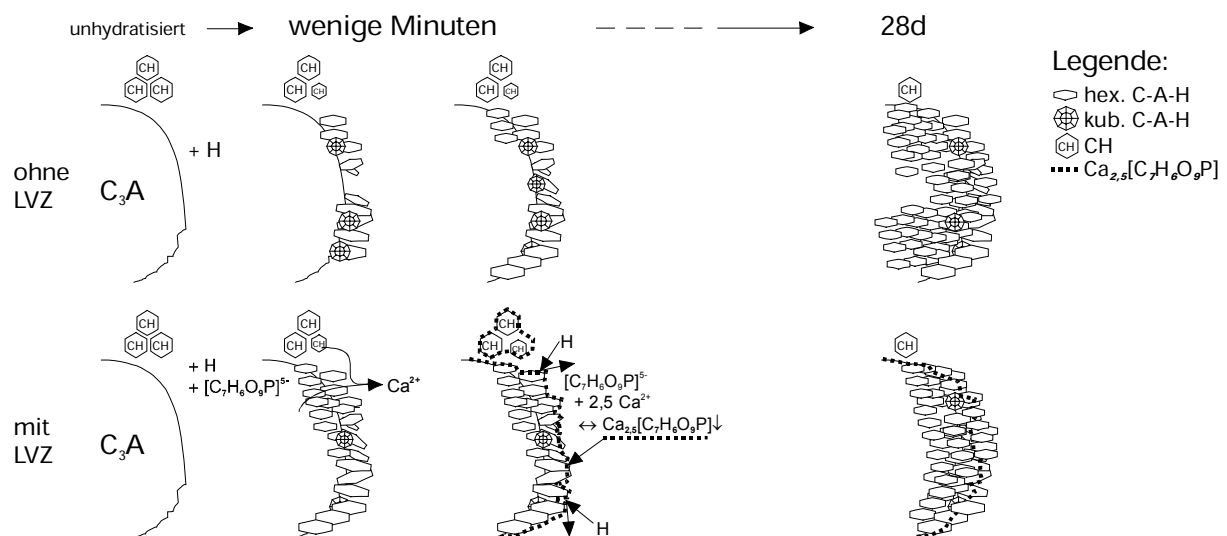


Bild 6.2: Schematische Darstellung der Hydratation von einem Gemisch aus  $C_3A$  und pulverförmigem  $Ca(OH)_2$  ohne und mit Langzeitverzögerer

Wie aus Bild 6.2 hervorgeht, wird die Anfangshydratation von  $C_3A$  im Gemisch

mit pulverförmigem CH durch den Langzeitverzögerer geringfügiger beschleunigt als bei den Versuchen mit reinem  $C_3A$  (s. Bild 6.1). Dabei kann man davon ausgehen, dass das CH als zusätzliche Calciumquelle wirkt, so dass für die Calciumbindung durch PBTC ausreichend Calcium-Ionen zur Verfügung stehen, ohne dass dazu die Hydrolyse bzw. Hydratation des Calciumaluminats wesentlich beschleunigt werden musste. Im Vergleich zum zusatzmittelfreien System wird die weitere Hydratation durch das schwer lösliche Calciumphosphonat deutlich verzögert.

Bei der Hydratation von Gemischen aus  $C_3A$ , Sulfatträgern ( $C\bar{S}H_{0,5}$ ;  $C\bar{S}$ ) und CH, dargestellt im Bild 6.3, bildet sich sowohl ohne als auch mit LVZ zuerst eine Schicht aus primärem Ettringit ( $C_6A\bar{S}_3H_{32}$ ). In diesem Fall stehen der Phosphonsäure neben dem  $C_3A$  noch  $C\bar{S}H_{0,5}$ ,  $C\bar{S}$  und CH als zusätzliche Calciumlieferanten zur Verfügung, so dass diesbezüglich keine Beschleunigungsreaktionen auftreten. Die weitere Hydratation von  $C_3A$  wird durch das schwer lösliche Calciumphosphonat deutlich verzögert.

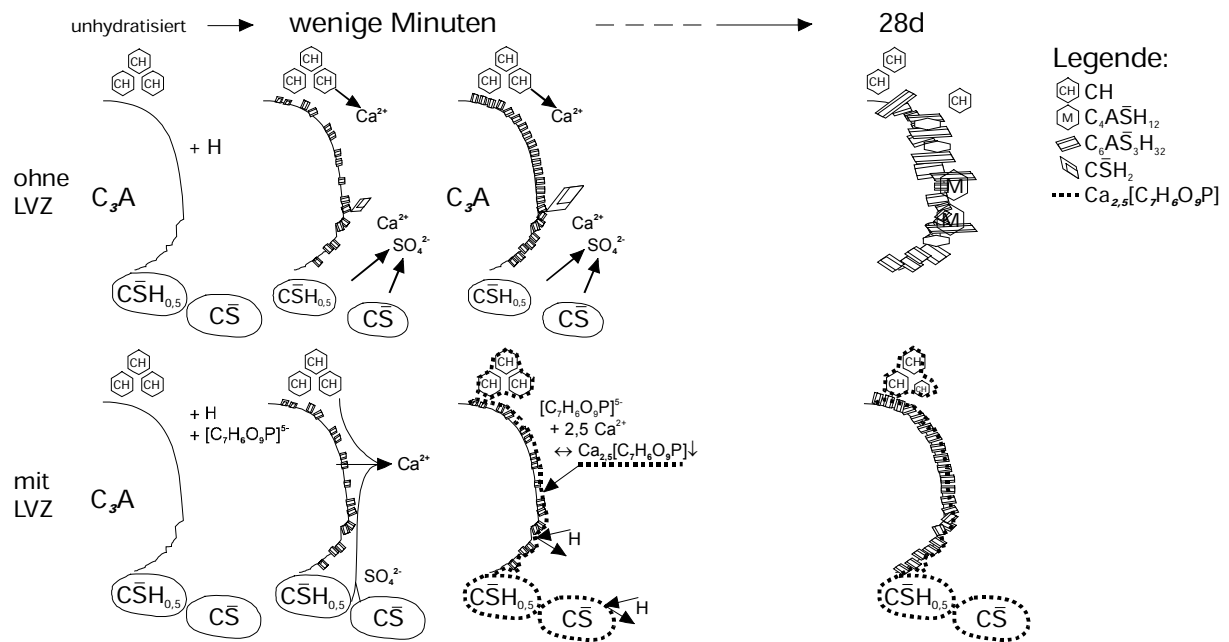


Bild 6.3: Schematische Darstellung der Hydratation von einem Gemisch aus  $C_3A$ , Halbhydrat ( $C\bar{S}H_{0,5}$ ), Anhydrit ( $C\bar{S}$ ) und pulverförmigem CH ohne und mit Langzeitverzögerer

Hierbei verstärkt das Calciumphosphonat die verzögernde Wirkung der primären Ettringitschicht. Das schwer lösliche Calciumphosphonat bildet sich sehr schnell, so dass selbst die innerhalb von Minuten ablaufende Hydratation von Halbhydrat ( $C\bar{S}H_{0,5}$ ) zu Gips ( $C\bar{S}H_2$ ) u. U. über 28 Tage hinaus verhindert wird.

Die Hydratation von  $C_3S$ , dargestellt im Bild 6.4, wird durch LVZ stets sehr stark verzögert.

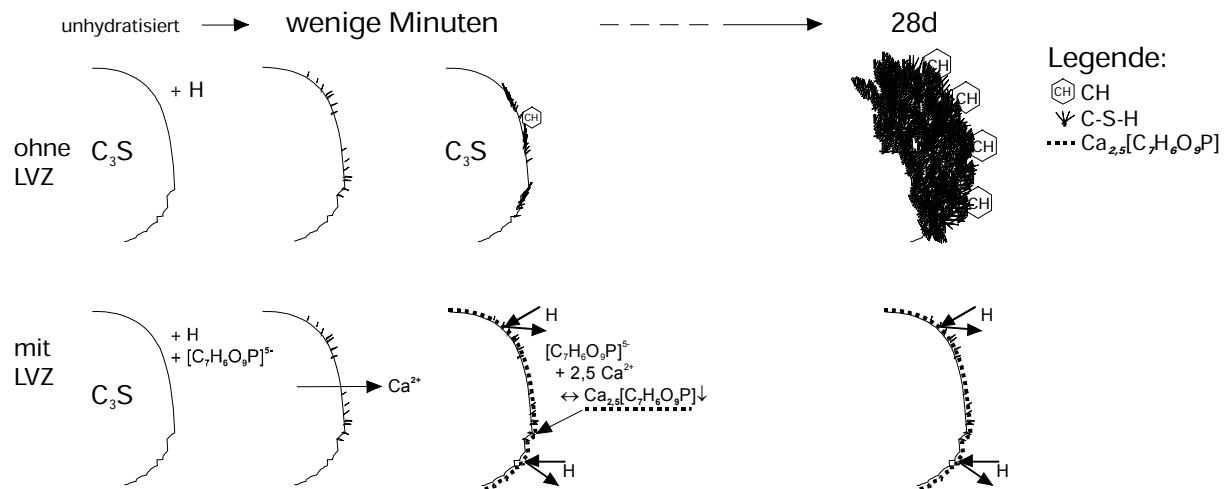


Bild 6.4: Schematische Darstellung der Hydratation von  $C_3S$  ohne und mit Langzeitverzögerer

Das ist auf die im Vergleich zu den Calciumaluminaten relativ geringe Reaktivität von  $C_3S$  zurückzuführen. Bereits 2 M.-% LVZ können zu einer nahezu vollständigen Blockierung der Hydratation bis zu 180 Tagen führen. Danach hydratisiert das  $C_3S$  normal weiter. Die Untersuchungen ergaben, dass mit LVZ verzögertes  $C_3S$  selbst nach rd. einem Jahr einen geringeren Hydratationsgrad aufwies als unverzögertes  $C_3S$ .

### 6.3 Hydratation von Portlandzementklinker und Portlandzement in Anwesenheit von LVZ

Der Einfluss von LVZ auf die Hydratation einzelner Klinkerphasen lässt sich im Allgemeinen auch auf das Hydrationsverhalten dieser Phasen in technischen Klinkern und Zementen übertragen. Der Einfluss von LVZ auf die Hydratation des  $C_4AF$ -reichen Klinker K I und den normalen Portlandzementklinker K II sowie auf die Hydratation der daraus hergestellten Zemente Z I und Z II war bis auf wenige Einzelheiten nahezu identisch. Aus diesem Grund werden die Wirkungsmechanismen von LVZ im Bild 6.5 und im Bild 6.6 beispielhaft anhand von Klinker K II und Zement Z II dargestellt.

Bild 6.5 zeigt schematisch die Hydratation von Klinker K II jeweils bei sofortiger Zugabe von LVZ im Zugabewasser und Zugabe von LVZ rd. 2 Minuten nach der Wasserzugabe.

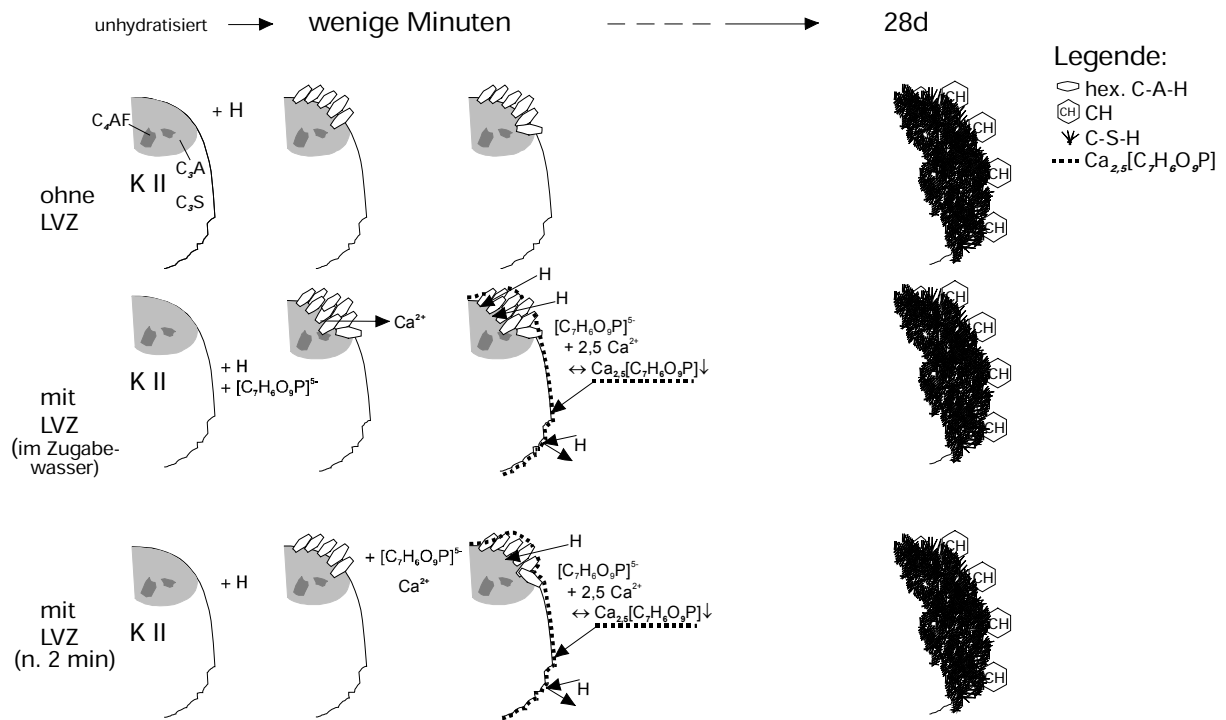


Bild 6.5: Schematische Darstellung der Hydratation von Klinker K II ohne und mit Langzeitverzögerer bei verschiedenen Zugabezeitpunkten

Der Zugabezeitpunkt von LVZ hatte entscheidenden Einfluss auf die Anfangshydratation der Klinker. Ähnlich wie bei reinem  $\text{C}_3\text{A}$  im Bild 6.1 führte die Zugabe von LVZ im Zugabewasser bei den Portlandzementklinkern stets zu einer verstärkten Bildung hexagonaler C-A-H. Diese kurzfristige Beschleunigung wird durch das relativ niedrige Calciumangebot in der Porenlösung und die schnelle Calciumbindung durch den Wirkstoff PBTC ausgelöst. Die durch die beschleunigte Hydratation von  $\text{C}_3\text{A}$ -Anteilen freigesetzten Calcium-Ionen reagieren mit noch in Lösung befindlichem PBTC zu schwer löslichem Calciumphosphonat. Wird der Langzeitverzögerer 2 Minuten nach dem Zugabewasser zugegeben, befinden sich aufgrund der bereits begonnenen Hydratation mehr Calcium-Ionen in der Porenlösung als bei der sofortigen Zugabe, so dass z. B. die Beschleunigung der  $\text{C}_3\text{A}$ -Hydratation wesentlich schwächer oder ganz entfällt. Es bildet sich sofort schwer lösliches Calciumphosphonat. Die weitere Verzögerung hängt im wesentlichen davon ab, wie die Partikeloberfläche durch diese schwer lösliche Verbindung „abgedichtet“ werden kann. Die zu diesem Zeitpunkt noch nahezu „glatten“ Oberflächen reaktionsträger Klinkerphasen, wie z. B.  $\text{C}_3\text{S}$ ,  $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_4\text{AF}$ , können durch das Phosphonat besser bedeckt werden als die bereits hydratisierte und mit hexagonalen C-A-H belegte  $\text{C}_3\text{A}$ -Oberfläche. Deshalb wird im weiteren Verlauf die Hydratation der Calciumsilicate und des Calciumaluminatferrits stärker verzögert als die Hydratation von  $\text{C}_3\text{A}$ . Das  $\text{C}_3\text{A}$  kann weiter zu hexagonalen C-A-H hydratisieren, was bei ausreichender Überbrückung der Partikel zu schnellem Ansteifen oder Erstarren führen kann.

Bild 6.6 zeigt schematisch die Hydratation von Zement Z II jeweils bei sofortiger Zugabe von LVZ im Zugabewasser und Zugabe von LVZ rd. 2 Minuten nach der Wasserzugabe.

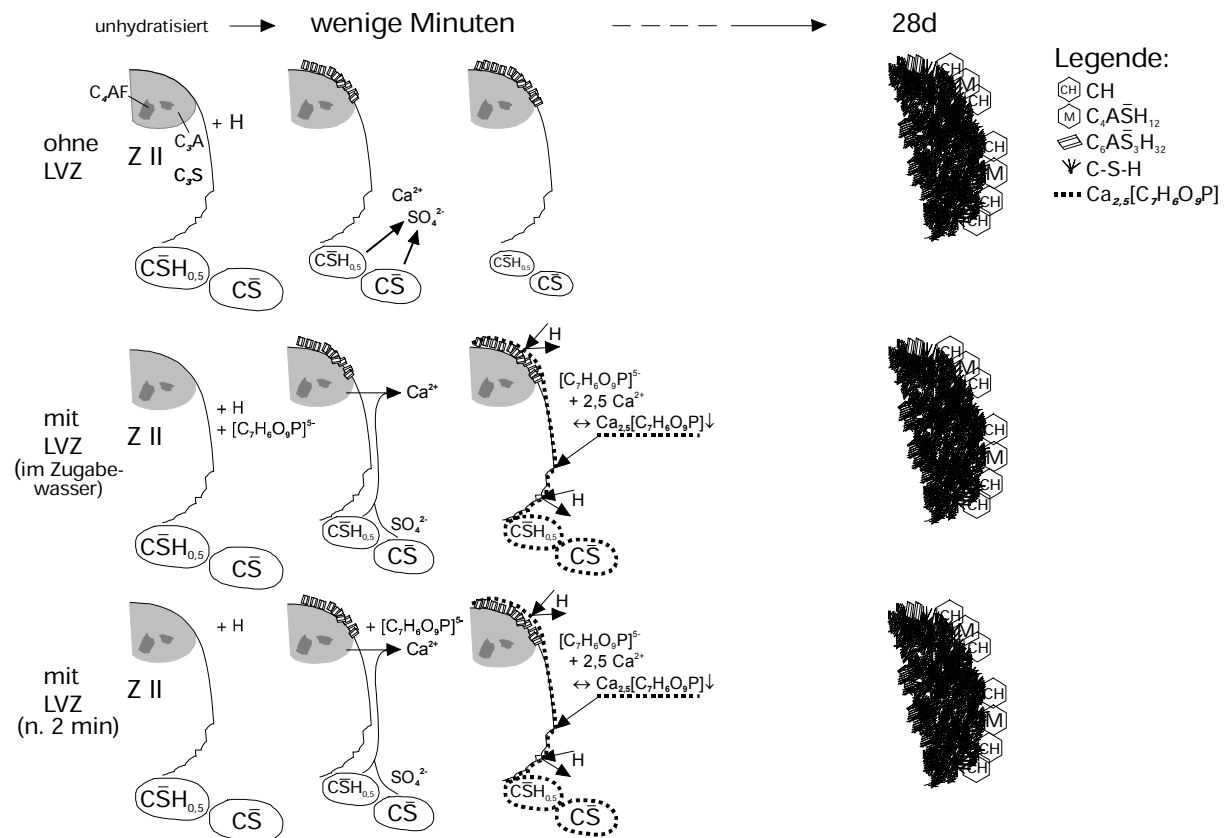


Bild 6.6: Schematische Darstellung der Hydratation von Zement Z II ohne und mit Langzeitverzögerer bei verschiedenen Zugabezeitpunkten

Die Hydratation beider Portlandzemente konnte durch LVZ unabhängig vom Zugabezeitpunkt stets planmäßig verzögert werden, da die ersten Reaktionen der oberflächennahen Aluminatphasen mit gelöstem Sulfat zu feinkörnigem primärem Ettringit durch LVZ nicht beeinträchtigt werden. In den Porenlösungen der Zemente sind, aufgrund der Anwesenheit von leicht löslichen calciumhaltigen Sulfatträgern, zu Beginn der Hydratation wesentlich mehr Calcium-Ionen vorhanden als bei den jeweiligen Klinkern. Deshalb treten durch die Calciumbindung des LVZ hervorgerufene kurzzeitig verstärkte Umsätze der Calciumaluminat nur bei nicht sulfatoptimierten Portlandzementklinkern auf. Selbst bei sofortiger Zugabe des Langzeitverzögerers bildet sich bei den Zementen stets primärer Ettringit, dessen verzögernde Wirkung durch das schwer lösliche Calciumphosphonat noch verstärkt wird. Die Hydratation der Silicatphasen wird durch das Calciumphosphonat besonders stark verzögert.

Bei Zugabemengen von bis zu 2,0 M.-% LVZ weisen die Klinker bzw. Zemente im Alter von 28 Tagen i. d. R. einen nahezu gleichen Hydratationsfortschritt wie die unverzögerten Klinker bzw. Zemente auf (s. Bild 6.5 und Bild 6.6). Daraus

lässt sich folgern, dass die Hydratation nach Abbau der verzögernden Wirkung schneller abläuft als bei den unverzögerten Klinkern und Zementen. Dabei entstehen die gleichen Hydratphasen wie bei der Referenzprobe. Zugabemengen über 2,0 M.-% LVZ können die Hydratation durchaus über mehrere Wochen verzögern.

Die durch eine sofortige Zugabe von LVZ kurzzeitig verstärkte Hydratation der Calciumaluminatate kann direkt zu Beginn der Hydratation zu einem wesentlich höheren Calciumgehalt in der Porenlösung führen (s. Bild B.89). Die in den Porenlösungen der verzögerten Klinker- und Zementleime über den gesamten Verzögerungszeitraum ermittelten hohen Calcium- und Sulfatgehalte sind jedoch auch auf die stabilisierende Wirkung von PBTC zurückzuführen. So lagern sich die in der Porenlösung verbliebenen geringen Restmengen an PBTC an submikroskopische Kristallkeime, z. B.  $C_6A\bar{S}_3H_{32}$ , an und verzögern deren weiteres Wachstum. Diese submikroskopischen Partikel passieren ohne Mühe einen 0,45- $\mu$ m-Membranfilter, so dass die in den Porenlösungen der verzögerten Klinker- und Zementleime während der Verzögerung ermittelten hohen Gehalte an Calcium und Sulfat auch auf diese feinen Partikel zurückzuführen sind.

Sowohl bei den Klinkern als auch bei den daraus hergestellten Zementen hat eine nachträgliche Zugabe von LVZ, stets eine stärkere Verzögerung der Hydratation zur Folge als die sofortige Zugabe. Vermutlich werden bei der sofortigen Zugabe des LVZ größere Mengen unspezifisch sorbiert und in entstehende Hydrate eingebunden. Bei der Zugabe 2 Minuten nach der Wasserzugabe sind die ersten heftigen Anfangsreaktionen bereits vorbei, so dass letztlich eine größere wirksame Menge an LVZ zur Bildung von schwer löslichem Calciumphosphonat zur Verfügung steht.

## **7 Zusammenfassung und Ausblick**

### **7.1 Allgemeines**

Durch systematische Untersuchungen wurde der Kenntnisstand über die Auswirkungen von Langzeitverzögerer (LVZ) auf Basis von 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure (PBTC) auf die Hydratation von Klinkerphasen, Klinker und Zement sowie auf wesentliche Mörtel- und Betoneigenschaften maßgebend erweitert. Zuerst wurde der Einfluss des LVZ auf die Hydratation der Klinkerphasen  $C_3A$ ,  $C_4AF$  und  $C_3S$  sowie auf die Hydratation einzelner Gemische aus  $C_3A$  bzw.  $C_4AF$  mit Sulfatträgern und/oder Calciumhydroxid untersucht. Danach folgten Untersuchungen an zwei technischen Portlandzementklinkern (K I, K II) und daraus hergestellten Zementen (Z I, Z II). Dabei enthielt K I und Z I bei höherem  $C_4AF$ -Gehalt kein  $C_3A$ , während K II und Z II mittlere Gehalte an  $C_3A$  und  $C_4AF$  aufwiesen. Mit Hilfe der Differenzialkalorimetrie (DCA), der Rasterelektronenmikroskopie (ESEM), der Röntgenbeugung (XRD) und der Thermoanalyse (DSC) wurde jeweils der Hydratationsverlauf untersucht bzw. die Hydratati-

onsprodukte chemisch-mineralogisch analysiert. Bei den technischen Klinkern und Zementen wurde zusätzlich der Einfluss des LVZ auf das Erstarren und auf die Zusammensetzung der Porenlösung sowie das Sorptionsverhalten ermittelt.

Weiterhin wurde die Calciumbindung des LVZ untersucht. Dabei wurde eine Calciumverbindung synthetisiert und analysiert, die für die Langzeitverzögerung verantwortlich ist.

Anhand der Untersuchungsergebnisse wurde ein Modell abgeleitet, mit dem die Wirkungsmechanismen des Langzeitverzögerers erklärt werden können.

In Betonversuchen wurde der Einfluss von LVZ auf die Frischbetonkonsistenz und die Betondruckfestigkeit ermittelt. Ebenso wurde der Einfluss langzeitverzögerter Restbetone auf die Frischbetonkonsistenz und die Betondruckfestigkeit damit hergestellter Recyclingbetone (Frischbetonrecycling) untersucht.

## **7.2 Einfluss von LVZ auf die Hydratation reiner synthetischer Klinkerphasen und auf Gemische mit Sulfatträgern und/oder $\text{Ca(OH)}_2$**

$\text{C}_3\text{A}$ ,  $\text{C}_4\text{AF}$ :

Bei der Hydratation von  $\text{C}_3\text{A}$  und  $\text{C}_4\text{AF}$  entstanden bei Zugabe von LVZ vorwiegend hexagonale Calciumaluminathydrate, wie z. B.  $\text{CAH}_{10}$ ,  $\text{C}_2\text{AH}_8$  und  $\text{C}_4\text{AH}_{11-13}$ . Die Bildung von kubischen Calciumaluminathydraten ( $\text{C}_3\text{AH}_6$ ) bzw. die Umwandlung der hexagonalen Phasen in kubische Hydrate wurde durch den LVZ stark behindert. Insgesamt wurde durch den LVZ der Phasenumsatz von  $\text{C}_3\text{A}$  erhöht und der von  $\text{C}_4\text{AF}$  verringert.

$\text{C}_3\text{A-Ca(OH)}_2$ ,  $\text{C}_3\text{A-SO}_3$ ,  $\text{C}_3\text{A-SO}_3\text{-Ca(OH)}_2$ ,  $\text{C}_4\text{AF-SO}_3$ :

Bei der Hydratation von  $\text{C}_3\text{A}$  in Anwesenheit von  $\text{Ca(OH)}_2$  ( $\text{C}_3\text{A-Ca(OH)}_2$ ) entstanden bei Zugabe von LVZ verstärkt hexagonale Calciumaluminathydrate. Der Umsatz von  $\text{C}_3\text{A}$  wurde verringert.

Bei den Gemischen  $\text{C}_3\text{A-SO}_3$  und  $\text{C}_4\text{AF-SO}_3$  wurde mit zunehmender Menge an LVZ zunächst die Bildung von primärem Ettringit ( $\text{C}_6\text{A}\tilde{\text{S}}_3\text{H}_{32}$ ) kurzzeitig beschleunigt und der weitere Hydratationsfortschritt von  $\text{C}_3\text{A}$  bzw.  $\text{C}_4\text{AF}$  stark verzögert. Die nach der anfänglich beschleunigten Bildung von Ettringit einsetzende Verzögerung betraf alle Hydratationsreaktionen, sogar die sonst innerhalb kurzer Zeit ablaufende Reaktion von Halbhydrat mit Wasser zu Gips.

Bei den Gemischen  $\text{C}_3\text{A-SO}_3\text{-Ca(OH)}_2$  führte der LVZ, mit Ausnahme der Bildung von primärem Ettringit, zu einer starken Verzögerung aller weiteren Hydratationsreaktionen.

$\text{C}_3\text{S}$ :

Die Hydratation von  $\text{C}_3\text{S}$  konnte mit LVZ bis zu 180 Tagen nahezu vollständig

blockiert werden. Durch energiedispersive Röntgenspektroskopie konnten auf den Oberflächen stark verzögerter  $C_3S$ -Partikel stellenweise Anreicherungen von Kohlenstoff und Phosphor nachgewiesen werden, was auf eine phosphorhaltige organische Verbindung auf den Partikeloberflächen hinweist. Das Kohlenstoff/Phosphor-Verhältnis entsprach in etwa dem des eingesetzten Langzeitverzögerers. Derartige organische Verbindungen konnten bei den reaktiveren Calciumaluminaten, wie z. B.  $C_3A$  und  $C_4AF$ , nicht nachgewiesen werden.

### **7.3 Sorption des LVZ an Klinker und Zement**

Der Langzeitverzögerer wurde innerhalb von rd. 30 Sekunden zu mehr als 90 % an den Partikeloberflächen durch Adsorption bzw. durch Fällung gebunden. Der Zugabezeitpunkt, d. h. im Zugabewasser oder 2 Minuten nach der Wasserzugabe, hatte keinen Einfluss auf das Bindungsverhalten.

### **7.4 Einfluss von LVZ auf die Hydratation von Portlandzementklinkern und daraus hergestellten Zementen**

Sowohl bei Klinker K I als auch bei Klinker K II wurde insbesondere bei sofortiger Zugabe von LVZ die Bildung hexagonaler Calciumaluminathydrate, wie z. B.  $C_2AH_8$  und  $C_4AH_{11-13}$ , kurzzeitig verstärkt. Dadurch wurde das Ansteifen bzw. Erstarren der Leime und Mörtel beschleunigt, jedoch nicht deren weitere Festigkeitsentwicklung. Die Porenlösungen wiesen dabei sehr hohe Gehalte an Calcium und Sulfat auf. Das war zum einen auf die kurzzeitig verstärkte Hydrolyse der Calciumaluminat- und zum anderen auf die Stabilisierung submikroskopischer Kristallkeime, z. B. von  $CaSO_4$  oder Ettringit, durch den in Lösung befindlichen Rest an LVZ, zurückzuführen. Die weitere Hydratation, insbesondere die der Calciumsilicate, wurde entsprechend der Zugabemenge an LVZ stark verzögert. Mitiedereinsetzender Hydratation sank die Calcium- und Sulfatkonzentration in der jeweiligen Porenlösung ab.

Während der LVZ bei den Leimen und Mörteln aus Klinkermehl größtenteils zu beschleunigtem Erstarren führte, konnte die Verarbeitbarkeitszeit der Leime, Mörtel und Betone mit Portlandzement durch LVZ stets planmäßig verlängert werden. Dabei zeigte sich, dass die Bildung von primärem Ettringit durch LVZ nicht beeinträchtigt wurde. Selbst bei Zugabe des LVZ mit dem Zugabewasser bildete sich eine Ettringitschicht aus, deren verzögernde Wirkung durch den LVZ verstärkt wurde. Wie auch bei den Klinkern wurde die Hydratation der Silicatphasen durch LVZ besonders stark verzögert. Vergleichende Untersuchungen an Portlandzementklinkermehl und an daraus hergestellten Portlandzementen zeigten deutlich, dass die Sulfatoptimierung der Zemente durch den Langzeitverzögerer nicht ersetzt werden kann, sondern dass die durch Calciumsulfat initiierte Bildung von primärem Ettringit eine wesentliche Voraussetzung für eine planmäßige Verzögerung durch den LVZ darstellt.

Während der LVZ bei reinem  $C_3S$  zu einer vollständigen Blockierung der Hydratation bis zu 180 Tagen führte, wiesen alle mit Klinker und Zement hergestellten



Leime und Mörtel im Alter von 28 Tagen mindestens den gleichen Hydratationsfortschritt auf wie die entsprechende unverzögerte Referenzprobe. Das bedeutet, dass nach der Verzögerung eine schnellere Hydratation einsetzte.

Die nachträgliche Zugabe von Langzeitverzögerer wirkte bei Klinkern und Zementen stets stärker verzögernd als die sofortige Zugabe im Zugabewasser.

### **7.5 Modell zu den Wirkungsmechanismen des LVZ auf Basis von PBTC**

Die stark verzögernde Wirkung von Langzeitverzögerer auf Basis von PBTC ist auf die Bildung von schwer löslichem Calciumphosphonat ( $\text{Ca}_{2,5}[\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_9\text{P}]\cdot x\text{H}_2\text{O}$ ), welches die Partikeloberflächen „abdichtet“, zurückzuführen. Ob bei Zugabe von LVZ eine kurzzeitige Beschleunigung der Hydratation der Calciumaluminat-reaktionen erfolgt, wie z. B. beim  $\text{C}_3\text{A}$  und bei Klinker, oder ob nahezu alle Hydratationsreaktionen verzögert werden, wie z. B. bei Zement, ist von der Reaktivität der Calciumaluminat- und vor allem von dem beim Zugabezeitpunkt vorliegenden Angebot an gelöstem Calcium abhängig. Für die Bildung von schwer löslichem Calciumphosphonat werden rd.  $2,5 \text{ mol Ca}^{2+} / \text{mol PBTC}$  bzw. rd.  $370 \text{ mg Ca}^{2+} / \text{g PBTC}$  benötigt. Liegt für die Bildung von Calciumphosphonat ausreichend gelöstes Calcium vor, entsteht sofort schwer lösliches Calciumphosphonat und weitere Hydratationsreaktionen werden unmittelbar verzögert. Ist zu wenig Calcium in der Porenlösung vorhanden können sich calciumärmere lösliche Komplexe bilden. Bedingt durch den Calciumanspruch der PBTC kommt es i. d. R. zu einer kurzzeitig beschleunigten Hydratation reaktiver Klinkerphasen (z. B.  $\text{C}_3\text{A}$ ). Die dabei verstärkt gebildeten hexagonalen Hydrate führen meist zu einem deutlichen Ansteifen oder Erstarren. Die während dieser kurzen Beschleunigungsphase freigesetzten Calcium-Ionen werden durch PBTC bzw. durch die calciumärmeren Phosphonatkomplexe gebunden. Das dabei entstehende schwer lösliche Calciumphosphonat bedeckt die Oberflächen der einzelnen Klinkerpartikel unterschiedlich. Relativ reaktionsträge Klinkerphasen, wie z. B.  $\text{C}_3\text{S}$  und  $\text{C}_2\text{S}$ , deren Oberflächen bei Entstehung der schwer löslichen Verbindung noch weitgehend frei von Hydratationsprodukten sind, können durch das Calciumphosphonat besser bedeckt werden als bereits hydratisierte Oberflächen, wie z. B. die des  $\text{C}_3\text{A}$ . Deshalb wird die Hydratation reaktiver Calciumaluminat- im Vergleich zu reaktionsträgeren Klinkerphasen durch LVZ bzw. durch daraus gebildetes Calciumphosphonat meist nur gering verzögert.

Bei den Zementen lagen aufgrund der Sulfatträger genügend Calcium-Ionen für eine sofortige Bildung von Calciumphosphonat vor. Außerdem wurde die Bildung von primärem Ettringit durch LVZ nicht beeinträchtigt. Beides zusammen bildet die Voraussetzung für eine planmäßige Verlängerung der Verarbeitbarkeitszeit durch den Langzeitverzögerer. Das bedeutet, dass die Sulfatträgeroptimierung nicht nur die Grundlage für die Erstarrungsregelung der Zemente ist, sondern auch eine Voraussetzung für die erwünschte Wirkungsweise des Zu-

satzmittels darstellt.

## **7.6    *Eigenschaften von langzeitverzögerten Betonen und Recyclingbetonen***

LVZ führte je nach Zugabemenge neben der Verzögerung auch zu einer starken Anfangsverflüssigung der Betone. Langzeitverzögerte Frischbetone wiesen z. T. nach 3 Tagen noch eine plastische bis weiche Konsistenz auf. Die Betone wurden zunächst sehr stark in ihrer Festigkeitsentwicklung gehemmt. Wurde jedoch sichergestellt, dass diese Betone bis zum Einsetzen und während der Hydratation nicht austrocknen, erreichten sie mindestens gleiche 28-Tage-Druckfestigkeiten wie unverzögerte Betone mit gleicher Zusammensetzung.

Die direkte Wiederverwendung von Restbeton durch Vermischen des langzeitverzögerten Betons mit der 4fachen Menge an Frischbeton (Frischbetonrecycling) war auch bei Verzögerungszeiten bis zu 72 Stunden ohne den Einsatz eines Beschleunigers sicher durchführbar. Die Frischbetoneigenschaften und die Druckfestigkeiten der Recyclingbetone wurden nicht signifikant beeinträchtigt.

## **7.7    *Ausblick***

Folgende in der Arbeit aufgeworfene Fragestellungen sollten Gegenstand weiterer Untersuchungen sein:

### *Stabilität von Calciumphosphonat*

Derzeit ist noch offen, welche Faktoren für die Stabilität des Salzes bzw. das Ende der Verzögerung verantwortlich sind. Aufschluss darüber könnten tiefergehende Untersuchungen der Partikeloberflächen mit nanotechnologischen Verfahren mit einer hohen lateralen Auflösung wie z. B. Sekundär-Ionen Massenspektroskopie (SIMS) geben. Damit könnten genauere Informationen über die Zusammensetzung der dünnen organischen Schichten auf den Partikeloberflächen und ggf. Tiefenprofile ermittelt werden.

Man kann davon ausgehen, dass die Sorption des anionischen Polyelektrolyts (PBTC) an den Partikeloberflächen von Klinker bzw. Zement zu einer Veränderung der Oberflächenladung in negative Richtung führt. Eine Beurteilung der Langzeitverzögerung durch das Calciumphosphonat wäre u. U. anhand von Zeta-Potential-Messungen möglich [Nae 85, Nae 86, Nae 87, Nae 87a, Wei 77].

### *Einbau von PBTC in kristalline Strukturen*

Es ist noch nicht abschließend geklärt, wie der Einbau von LVZ in die Hydratphasen erfolgt, welche Auswirkungen dieser Einbau auf die Kristall-

struktur hat und ob dadurch die Bildung hexagonaler C-A-H begünstigt wird. Eine Möglichkeit diese Fragen zu klären, wären gezielte röntgenographische Untersuchungen an C-A-H.

#### *Dauerhaftigkeit von langzeitverzögerten Betonen und Recyclingbetonen*

In den Untersuchungen wurde nachgewiesen, dass ausreichend nachbehandelte langzeitverzögerte Restbetone sowie Recyclingbetone aus einem Masseteil langzeitverzögertem Restbeton und vier Masseteilen Frischbeton nahezu identische Betondruckfestigkeiten wie entsprechend unverzögerter Beton erreichen. Inwiefern die Langzeitverzögerung die Dauerhaftigkeit der Betone, z. B. Frostwiderstand, Kriech- und Schwindverhalten, beeinflusst, muss noch untersucht werden.

## 8 Literatur

- [AiF 93] *Wirkungsmechanismen von Zusatzmitteln im Beton und Prüfkriterien (Betonverflüssiger, Fließmittel und Luftporenbildner)* Abschlußbericht AiF-Forschungsvorhaben-Nr. 8519, Forschungsinstitut der deutschen Zementindustrie, 1993
- [AiF 96] *Wirkungsmechanismen von Zusatzmitteln im Beton und Prüfkriterien (Fließmittel, Verzögerer und Beschleuniger)* Abschlußbericht AiF-Forschungsvorhaben-Nr. 9797, Forschungsinstitut der deutschen Zementindustrie, 1996
- [AiF 01] *Wirkungsmechanismen von Zusatzmitteln im Beton und Prüfkriterien (Verzögerer und Beschleuniger)* Abschlußbericht AiF-Forschungsvorhaben-Nr. 11607 N, Forschungsinstitut der deutschen Zementindustrie, 2001
- [Arl 82] Arliguie, G. ; Ollivier, J.P. ; Grandet, J.: *Study on the retarding effect of zinc on the hydration of Portland cement paste*. In: Cem. Concr. Res. 12 (1982), S. 79-86
- [Ass 37] Assarsson, G.: *Chemistry of the Hydration of Calciumaluminates and Cements*. In: Zement 26 (1937), H. 18, S. 293-298, H. 19, S. 311-315, H. 20, S. 327-330
- [Aou 97] El Aouni, E. B. ; Benkaddour, M.: *The effect of  $C_3S$  on the hydration of  $C_3A$ : Hydration kinetics and microstructure development*. In: Proceedings of the 10th International Congress on the Chem. of Cem., Vol. 2: Cement hydration, 2ii041, 1997
- [Ban 86] Banfill, P.F.G. ; Saunders, D.C.: *The relationship between the sorption of organic compounds on cement and the retardation of hydration*. In: Cem. Concr. Res. 16 (1986), Nr. 3, S. 399-410
- [Bay 98] Bayer AG (Hrsg.): *BAYHIBIT-Anwendungen, Wirkungen Eigenschaften*. Bayer AG, Geschäftsbereich Anorganische Industrieprodukte, Leverkusen 4/1998
- [Bay 98a] Technischer Bericht AL-AFC-1040/98/1 Bayer AG, *Anorganische Industrieprodukte, Anorganische Feinchemikalien, Technisches Marketing Wasser*, Leverkusen
- [Ben 78] Bensted, J.: *Early hydration behavior of Portland cement in water, calcium chloride and calcium formate solutions : Part 1: General Aspects; Part 2: Analysis of the low temperature loss for ettringite formation; Part 3: Comparison of calcium formate with its carboxylate homologues; Part 4: Effects of intergrinding the calcium chloride and calcium formate; Part 5: Effects of intergrinding calcium acetate and calcium propionate and comparison with interground calcium formate and calcium chloride*. In: Silicates In-

dustriels 43, 45, 46, (1978, 1980, 1981,) H. 6, 10, 1, 3, S. 117-122, S. 219-221, S. 5-10, S. 67-69, S. 71-74

- [Ben 80] Bensted, J.: *Quantitative determination of the degree of conversion of high alumina cement*. In: Proceedings of the 7th International Congress on the Chemistry of cement: Vol. 4: General Reports, Posters, Seminars (Intern. Congr. on the Chem. of Cem.: 7 Paris 1980). - Paris: Editions Septima, 1981, S. 377-380
- [Bie 93] Bier, A.W.: *Computer-Einsatz in der Analytischen Chemie zur Untersuchung von Protolyse- und Komplexbildungsgleichgewichten am Beispiel der Phosphonocarbonsäuren*. Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, Diss., 1993
- [Bla 63] Blank, B. ; Rossington, D.R. ; Weinland, L.A.: *Adsorption of Admixtures on Portland Cement*. In: Jour. Amer. Cer. Soc. 46 (1963), Nr. 8, S. 395-399
- [Bob 87] Bobrov, B.S.: *Initial Hydration of Tricalcium Silicate*. In: Zh. Prikl. Khim. 60 (1987), S. 2231-2235
- [Bod 97] Bodamer, A.: *Hydratationsgesteuerter Beton im Tunnelbau*. In: Straßen- und Tiefbau 51 (1997), H.2, S. 14-17
- [Bol 00] Bollmann, K.: *Ettringitbildung in nicht wärmebehandelten Betonen*. Weimar, Bauhaus-Universität, Fakultät Bauingenieurwesen, Diss., 2000
- [Boo 01] Boos, P.: *Herstellung dauerhafter zementgebundener Oberflächen im Trinkwasserbereich. : Korrosionsanalyse und technische Grundanforderungen*. Westf. Wilhelms-Universität Münster (Westfalen), Diss., 2001
- [Bre 76] Breval, E.: *C<sub>3</sub>A Hydration*. In: Cem. Concr. Res. 6 (1976), Nr. 1, S. 129-137
- [Bro 93] Brown, P.W.: *Kinetics of Tricalcium Aluminate and Tetracalcium Aluminoferrite Hydration in the Presence of Calcium Sulfate*. In: Jour. Amer. Cer. Soc. 76 (1993), H. 12, S. 2971-2976
- [Bru 66] Bruere, G.M.: *Set-retarding effects of sugars in Portland cement pastes*. In: Nature 212 (1966), S. 502-503
- [But 78] Buttler, F.G. ; Taylor, H.F.W.: *Monocalcium aluminate decahydrate: unit cell and dehydration behaviour*. In: Il Cemento (1978), H. 3, S. 147-152
- [Cha 67] Chatterji, S.: *Electron-optical and X-ray diffraction investigation of the effects of lignosulphonates on the hydration of C<sub>3</sub>A*. In: Indian Concr. Jour. (1967), S. 151-160

- [Cha 93] Chartschenko, I. ; Volke, K. ; Stark, J.: *Untersuchungen über den Einfluss des pH-Wertes auf die Ettringitbildung*. In: Wissenschaftliche Zeitschrift der Hochschule für Architektur und Bauwesen Weimar 39 (1993), H. 3, S. S. 253-258
- [Che 92] Chen, Y. ; Odler, I.: *On The Origin Of Portland Cement Setting*. In: Cem. Concr. Res. 22 (1992), Nr. 6, S. 1130-1140
- [Chi 02] Chini, A.R. ; Muszynski, L.C. ; Pavlides, A.: *Use of stabilizer agents in mixer drum wash water*. In: Concrete Science and Engineering 4 (2002), H. 14, S. 121-128
- [Col 78] Collepardi, M. ; Baldini, G. ; Pauri, M. ; Corradi, M.: *Tricalcium aluminate hydration in the presence of lime, gypsum or sodium sulfate*. In: Cem. Concr. Res. 8 (1978), Nr. 5, S. 571-580
- [Col 79] Collepardi, M. ; Baldini, G. ; Pauri, M. ; Corradi, M.: : Jour. Amer. Cer. Soc. 62 (1979), S. 33-35
- [Col 79a] Collepardi, M. ; Monosi, S. ; Moriconi, G. ; Corradi, M.: In: Cem. and Concr. Res. 9 (1979), S. 431-437
- [Cor 74] Corstanje, W.A. ; Stein, H.N. ; Stevels, J.M.: *Hydration Reactions in Pastes  $C_3S+C_3A+CaSO_4 \cdot 2H_2O$  At 25°C*, Part I. In: Cement and Concrete Research 3 (1973), S. 791-806 ; Part II. In: 4 (1974), S. 193-202 ; Part III. In: 4 (1974), S. 417-431
- [Cov 00] Coveney, P.V. ; Davey, R. ; Griffin, J.L.W. ; He, Y. ; Hamlin, J.D. ; Stackhouse, S. ; Whiting, A.: *A New Design for Molecular Recognition in Heterogeneous Systems: A Universal Crystal-Face Growth Inhibitor for Barium Sulfate*. In: Jour. Amer. Chem. Soc. (2000), 122, S. 11557-11558
- [Dam 92] Damidot, D. ; Glasser, F.P.: *Thermodynamic Investigation of the  $CaO-Al_2O_3-CaSO_4-H_2O$  System at 50 °C and 85 °C*. In: Cem. Concr. Res. 22 (1992), H. 6, S. 1179-1191
- [Dau 68] Daugherty, K. ; Kowalewski, M.: *Effects of organic compounds on the hydration reactions of tricalcium aluminate*. Proc. 5<sup>th</sup> Int. Symp. Chem. Cement, Tokyo, 1968, Part IV, S. 42-52
- [Deu 99] Deutsche Bauchemie e.V. (Hrsg.): *Betonzusatzmittel und Umwelt, Sachstandsbericht Mai 1999*, 3. Ausgabe, BAUCOM, Böhl-Ingelheim
- [Dia 71] Diamond, S.: *Interactions Between Cement Minerals and Hydroxycarboxylic-Acid Retarders: I, Apparent Adsorption of Salicylic Acid on Cement and Hydrated Cement Compounds*. In: Jour. Amer. Cer. Soc. 54 (1971), Nr. 6, S. 273-276
- [Dia 72a] Diamond, S.: *Interactions Between Cement Minerals and Hydroxy-*

*carboxylic-Acid Retarders: II, Tricalcium Aluminate-Salicylic Acid Reaction.* In: Jour. Amer. Cer. Soc. 55 (1972), Nr. 4, S. 177-180

- [Dia 72b] Diamond, S.: *Interactions Between Cement Minerals and Hydroxycarboxylic-Acid Retarders: III, Infrared Spectral Identification of the Aluminosalicylate Complex.* In: Jour. Amer. Cer. Soc. 55 (1972), Nr. 8, S. 405-408
- [DIB 97] Allgemeine bauaufsichtliche Zulassung Nr. Z-3.210-1199, DIBt Berlin, 1997
- [DIB 00] Allgemeine bauaufsichtliche Zulassung Nr. Z-3.210-1199, DIBt Berlin, 2000
- [Dod 64] Dodson, V.H. ; Farkas, E.: *Delayed addition of set retarding admixtures to Portland Cement.* ASTM Proceedings Vol. 64, (1964), S. 816-826
- [Dos 67] Dosch, W: *Die interkristalline Sorption von Wasser und organischen Substanzen an Tetracalciumaluminathydrat.* In: Neues Jahrbuch für Mineralogie / Abhandlungen 106 (1967), H. 2, S. 200-239
- [Edm 88] Edmonds, R.N. ; Majumdar, A.J.: *The Hydration of Monocalcium Aluminate at different Temperatures.* In: Cem. Concr. Res. 18 (1988), S. 311-320
- [Fel 66] Feldman, R.F. ; Ramachandran, V.S.: *Character of Hydration of  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ .* In: Jour. Amer. Cer. Soc. 49 (1966), S. 268-273
- [Fis 91] Fischer, H.: *Steuerung der Zementhydratation von Spritzbeton.* In: Schweizer Baublatt (1991), Nr. 4
- [Fli 34] Flint, E.P. ; Wells, L.S.: *Study of the system  $\text{CaO}\text{-}\text{SiO}_2\text{-}\text{H}_2\text{O}$  at 30 °C and the reaction of water on the anhydrous calcium silicates.* In: Jour. Res. Nat. Bur. Stand. 12 (1934), S. 751-783
- [For 30] Forsén, L.: *Über die chemische Wirkung von Gips und anderen Abbindeverzögerern auf Portlandzementklinker.* In: Zement 19 (1930), S. 1130-1155
- [Fro 98] Frostman, L.M. ; Kan, A.T. Tomson, M. B.: *Mechanistic aspects of calcium phosphonates precipitation.* In: Calcium phosphates in biological and industrial systems / Zahid Amjad, Zahid (Hrsg.). - Boston : Kluwer, 1998, S. 493-499
- [Goe 67] Goetz, H.W.: *False set of cement as influenced by hydroxylated-carboxylic-acid-type admixture.* In: Material Research & Standards, June 1967, S. 246-249
- [Gre 60] Greene, K.T.: *Early hydration reactions of portland cement.* Proc. 4<sup>th</sup> Int. Symp. Chem. of Cem., Washington, 1960, Vol. 1, S. 359-374

- [Gri 99] Griffin, J.L.W. ; Coveney, P.V. ; Whiting, A. ; Davey, R.: *Design and synthesis of macrocyclic ligands for specific interaction with crystal-line ettringite and demonstration of viable mechanism for the setting of cement*. In: J. Cem. Soc. / Perkin Transactions. 2 (1999), S. 1973-1981
- [Gun 83] Gunkel, P.: *Die Zusammensetzung der flüssigen Phase erstarrender und erhärtender Zemente*. In: Beton-Informationen 29 (1983), Nr. 1, S. 3-8
- [Gup 70] Gupta, P. ; Chatterji, S. ; Jeffery, J.W.: *Studies of the effects of various additives on the hydration reaction of tricalcium aluminate*. Part I. In: Cement Technology (1970), Nr. 4, S. 59-66 ; Part 2. In: Cement Technology (1972), Nr. 4, S. 19-26 ; Part 3: In: Cement Technology (1972), Nr. 4, S. 146-153 ; Part 5-A *mechanism of retardation of tricalcium aluminate hydration*. In: Cement Technology (1973), Nr. 4, S. 146-149
- [Han 60] Hansen, W.C.: *Actions of Calcium Sulfate and Admixtures in Portland Cement Pastes*. ASTM Special Technical Publication (1960), S. 3-25
- [Hay 57] Hayden, R.: *Das Erstarren des Portlandzementes*. In: Zement-Kalk-Gips Intern. 10 (1957), Nr. 1, S. 16-18
- [Hem 89] Hemminger, W. ; Cammenga, H.K.: *Methoden der Thermischen Analyse*. Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis Band XXIV, Berlin, Springer-Verlag, 1989
- [Hew 88] Hewlett, P.C. (Hrsg.): *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. 4<sup>th</sup> Edition, 1988, Verlag John Wiley & Sons Inc., New York, Toronto
- [How 60] Howard, E.L. ; Griffiths, K.K. ; Moulton, W.E.: *Field Experience using Water-Reducers in Ready-Mixed Concrete*. ASTM Special Technical Publication (1960), S. 140-147
- [Jaw 76] Jawed, I. ; Goto, S. ; Kondo, R.: *Hydration of Tetracalcium Alumino-ferrite in Presence of Lime and Sulfates*. In: Cem. Concr. Res. 6 (1976), S. 441-453
- [Jen 00] Jennings, H.M.: *A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste*. In: Cem. Concr. Res. 30 (2000), S. 101-116
- [Jen 86] Jennings, H.M. ; Parrot, L.J.: *Microstructural Analysis of Hydrated Alite Paste: II*. In: Jour. Mat. Sci. 21 (1986), S. 4053-4059
- [Kan 94] Kan, A.T. ; Oddo, J.E. ; Tomson, M.B.: *Formation of Two Calcium Diethylenetriaminepentakis(methylene phosphonic acid) Precipitates and Their Physical Chemical Properties*. In: Langmuir (1994), H. 10, S. 1450-1455



- [Kel 98] Kelzenberg, A.L. ; Tracy, S.L. ; Christiansen, B.J. ; Thomas, J.J. ; Clarage, M.E. ; Hodson, S. ; Jennings, H.M.: *Chemistry of the Aqueous Phase of Ordinary Portland Pastes at Early Reaction Times*. In: Jour. Amer. Cer. Soc. 81 (1998), H. 9, S. 2349-2359
- [Ken 65] Kennerley, R.A.: *Ettringite Formation in Dam Gallery*. In: ACI Jour. 62 (1965), S. 559-576
- [Ker 87] Kern, E.: *Anwendung von Betonzusatzmitteln : Arten, Eigenschaften und Einsatzgebiete*. In: Beton 37 (1987) H. 9, S. 359-362
- [Kin 89] Kinney, F.D.: *Reuse of Returned Concrete by Hydration Control: Characterization of a New Concept*. In: Third CANMET/ACI Conference „Superplasticizers and other chemical admixtures in concrete“, Ottawa, Canada, 1989, SP 119-2, S. 19-40
- [Kue 34] Kühl, H. ; Mann, A.: *Ein Beitrag zur Erhärtungstheorie der silikatischen Zemente*. In: Tonind.-Zeitg. 58 (1934), S. 896-897, 918-919, 930-932, 944-945, 955-957, 990-991, 1003, 1014-1016
- [Kue 61] Kühl, H.: *Zementchemie Bnd. III*. VEB Verlag Technik Berlin, 3. Aufl. (1961), S. 302-303
- [Kuh 58] Kuhs, R.: *Einfluss des Gipses auf Klinker mit verschiedenem Aluminatgehalt*. Verein Deutscher Zementwerke e.V., Diss., 1958
- [Lan 98] Langenfeld, M. ; Stark, J.: *Der Einfluß von Verzögerern auf die frühe Hydratation von Portlandzementklinkerphasen, dargestellt in einem ESEM-FEG*. In: Thesis 44 (1998), H. 1, S. 82-90
- [Ler 46] Lerch, W.: *The influence of gypsum on the hydration and properties of Portland cement pastes*. In: Amer. Soc. Test. Mat., Proceed. 46 (1946), S. 1252-1292
- [Lew 83] Lewandowski, R.: *Anforderungen des Transportbeton-Herstellers an Betonzusatzmittel*. In: Beton 33 (1983), H. 8, S. 285-288.
- [Lie 63] Lieber, W.: *Ettringit-Bildung bei höheren Temperaturen*. In: Zement-Kalk-Gips (1963), H. 9, S. 364-365
- [Lie 72] Lieber, W. ; Richartz, W.: *Einfluß von Triäthanolamin, Zucker und Borsäure auf das Erstarren und Erhärten von Zementen*. In: Zement-Kalk-Gips 25 (1972), H. 9, S. 403-409
- [Lie 73] Lieber, W.: *Wirkung anorganischer Zusätze auf das Erstarren und Erhärten von Portlandzement*. In: Zement-Kalk-Gips (1973), Nr. 2, S. 75-79
- [Lip 00] Lipus, K. ; Rickert, J. ; Sylla, H.-M.: *ESEM-Untersuchungen zur Hydratation von Portlandzement unter Einfluß von verzögernden Zusatzmitteln*. In: 14. Internationale Baustofftagung: 20.-23.

September 2000 Weimar ; Tagungsbericht Band 1 (ibausil:14 Weimar 20.-23.09.2000) / Bauhaus-Universität Weimar (Hrsg.), Bauhaus-Univ. Weimar, 2000, S. 301-313

- [Loc 00] Locher, F.W.: *Zement, Grundlagen der Herstellung und Verwendung*. Düsseldorf, Verlag Bau+Technik, 2000
- [Loc 64] Locher, F.W.: *Die chemischen Reaktionen der Zementerhärtung*. Zement-Kalk-Gips 17 (1964), Nr. 5, S. 175-182
- [Loc 73] Locher, F.W.: *Erstarren und Anfangsfestigkeit von Zement*. In: Zement-Kalk-Gips 26 (1973), Nr. 2, S. 53-62
- [Loc 74] Locher, F.W. ; Sprung, S.: *Einflüsse auf das Erstarren von Zement*. In: Tonind.-Ztg. 98 (1974), Nr. 10, S. 273-276
- [Loc 76] Locher, F.W. ; Richartz, W. ; Sprung, S.: *Erstarren von Zement : Teil 1: Reaktion und Gefügeentwicklung*. In: Zement-Kalk-Gips 29 (1976), Nr. 10, S. 435-442
- [Loc 76a] Locher, F.W.: *Die Festigkeit des Zements*. In: Beton 26 (1976), Nr. 7, S. 247-249, Nr. 8, S. 283-286
- [Loc 80] Locher, F.W. ; Richartz, W. ; Sprung, S.: *Erstarren von Zement : Teil 2: Einfluß des Calciumsulfatzusatzes*. In: Zement-Kalk-Gips 33 (1980), Nr. 6, S. 271-277
- [Loc 82] Locher, F.W. ; Richartz, W. ; Sprung, S. ; Sylla, H.-M.: *Erstarren von Zement: Teil 3: Einfluß der Klinkerherstellung*. In: Zement-Kalk-Gips 35 (1982), Nr. 12, S. 669-676
- [Loc 83] Locher, F. W. ; Richartz, W. ; Sprung, S. ; Rechenberg, W.: *Erstarren von Zement : Teil 4: Einfluß der Lösungszusammensetzung*. In: Zement-Kalk-Gips 36 (1983), Nr.4, S. 224-231
- [Loc 89] Locher, D. ; Odler, I.: *Interaction phenomena in the combined hydration of clinker minerals*. In: il cemento 1 (1989), S. 25-36
- [Lon 73] Longuet, P. ; Burglen, L. ; Zelwer, A.: *La phase liquide du ciment hydraté*. In: Revue des Matériaux de Construction 676 (1973), S. 35-41
- [Lud 68] Ludwig, U.: *Über die Einflußnahme verschiedener Sulfate auf das Erstarren und Erhärten von Zementen*. In: Zement-Kalk-Gips 21 (1968), Nr. 2, S.81-90, Nr. 3, S. 109-119, Nr. 4, S. 175-180
- [Lud 74] Ludwig, U.: *Investigation on the hydration mechanism of clinker minerals*. Proc. 6<sup>th</sup> Int. Symp. Chem. of Cement, Moscow, 1974
- [Lud 85] Ludwig, H.: *Wasserbindung und Raumänderung von Zementstein*. TU Clausthal, Diss., 1985

- [Luk 00] Luke, K. ; Luke, G.: *Effect of sucrose on retardation of Portland cement*. In: Adv. Cem. Res. 12 (2000), Nr. 1, S. 9-18
- [Mas 92] Massazza, F. ; Daimon, M.: *Chemistry of hydration of cements and cementitious systems*. In: 9<sup>th</sup> Intern.Congr. on the Chem. of Cement, Vol.1, 1992, S. 383-446
- [Mac 60] MacPherson, D.R. ; Fischer, H.C.: *The effect of water-reducing admixtures and set-retarding admixtures on the properties of hardened concrete*. ASTM Special Technical Publication (1960), S. 201-217
- [MBT 93] Master Builder Technologies (MBT): *DELVO Betonwaschwasser-Recycling*. Broschüre
- [Meh 72] Mehta, P.K.: *Stability of Ettringite on Heating*. In: Jour. Amer. Cer. Soc. 55 (1972), H. 1, S. 55-56
- [Meh 76] Mehta, P.K.: *Scanning electron micrographic studies of ettringite formation*. In: Cem. Conc. Res. 6 (1976), Nr. 2, S. 169-182
- [Mel 89] Melzer, R. ; Eberhard, E.: *Phase identification during early and middle hydration of tricalciumsilicate ( $Ca_3SiO_5$ )*. In: Cem. Concr. Res. 19 (1989), H. 3, S. 411-422
- [Mey 79] Meyer, L.M. ; Perenchio, W.F.: *Theory of concrete slump loss as related to the use of chemical admixtures*. In: Concr. Intern., Jan. (1979), S. 36-43
- [Mil 76] Milestone, N.B.: *The effect of lignosulphonate fractions on the hydration of tricalcium aluminate*. In: Cem. Concr. Res. 6 (1976), Nr. 1, S. 89-102
- [Mil 77] Milestone, N.B.: *The effect of glucose and some glucose oxidation products on the hydration of tricalcium aluminate*. In: Cem. Concr. Res. 7 (1977), Nr. 1, S. 45-52
- [Mil 79] Milestone, N.B.: *Hydration of tricalcium silicate in the presence of lignosulfonate, glucose, and sodium gluconate*. In: Jour. Amer. Cer. Soc. 62 (1979), Nr. 7-8, S. 321-324
- [Moe 99] Möser, B. ; Langenfeld, M. ; Stark J.: *Frühe Hydratation von Portlandzement unter Zusatzmitteleinfluß dargestellt im ESEM-FEG*. Beiträge zum 37. Forschungskolloquium am 7. und 8. Oktober 1999 an der Bauhaus-Universität Weimar (DAfStb-Forschungskolloquium : 37 Weimar 07.-08.10.1999) / Bauhaus-Universität Weimar Inst. f. Konstruktiven Ingenieurbau F.A.-Finger-Inst. f. Baustoffkunde (Hrsg.). - Weimar : Bauhaus-Univ. Weimar, 1999. - (DAfStB-Forschungskolloquium 37) (1999), S. 123-134
- [Mon 83] Monosi, S. ; Moriconi, G. ; Pauri, M. ; Collepardi, M.: *Influence of*

*lignosulphonate, glucose and gluconate on the C<sub>3</sub>A hydration.* In: Cem. Concr. Res. 13 (1983), Nr. 4, S. 568-574

- [Mor 68] Mori, H. ; Minegishi, K.: *Effect of the Temperature on the early hydration of the system 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O-Ca(OH)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O.* Proc. 5<sup>th</sup> Int. Symp. Chem. of Cem. Tokyo, 1968, Vol. II, S. 349-361
- [Mts 85] Mtschedlow-Petrosjan, O.P. ; Babuskin, V.J. ; Matveev, G.M.: *Thermodynamics of Silicates.* Springer Verlag, New York, Heidelberg, 4. Auflage, 1985
- [Mue 99] Müller, L.: *Verzögerter Beton.* In: Beton-Informationen (1999), H. 3, S.11-14
- [Nae 85] Nägele, E.: *The Zeta-Potential of Cement.* In: Cem. Concr. Res. 15 (1985), S. 453-462
- [Nae 86] Nägele, E.: *The Zeta-Potential of Cement, Part II: Effect of pH-Value.* In: Cem. Concr. Res. 16 (1986), S. 853-863
- [Nae 87] Nägele, E.: *The Zeta-Potential of Cement, Part III: The non equilibrium double layer on cement.* In: Cem. Concr. Res. 17 (1987), S. 573-580
- [Nae 87a] Nägele, E.: *The Zeta-Potential of Cement, Part IV: Effect of simple salts.* In: Cem. Concr. Res. 17 (1987), S. 977-982
- [Nag 97] Nagataki, S. Takeuchi, T.: *Effect of high dosage of a set retarder on the properties of fresh and hardened concrete.* In: Superplasticizers and other chemical admixtures in concrete : Proceedings Fifth CANMET/ACI International Conference Rome, Italy, 1997 (CANMET/ACI Internat. Symposium: 5/ Superplasticizers and other chemical admixtures in concrete Rome 07.-10.10.1997) / Malhotra, V. Mohan (Hrsg.). - Detroit, Mi. : American Concrete Institute, ACI, 1997. - (ACI Publication SP 173), 1997, S. 719-742
- [Neg 79] Negro, A. ; Stafferi, L.: *Über die Hydratation der Calcium-Ferrite und Calciumaluminat-Ferrite.* In: ZKG International 32 (1979), H. 2, S. 83-88
- [Now 99] Nowack, B. ; Stone, A.T.: *Phosphonate adsorption in the absence and presence of metal ions.* In: Division of environmental chemistry preprints of extended abstracts, Vol. 39, 1, (1999), S. 328-330
- [Odl 00] Odler, I.: Discussion of the paper „A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement pastes". In: Cem. Concr. Res. 30 (2000), S. 1337-1338
- [Odl 79] Odler, I. ; Dörr, H.: *Frühe Hydratation des Tricalciumsilicats, 1. Kinetik des Hydrationsprozesses und Stöchiometrie der Hydrationsprodukte.* In: Cem. Concr. Res. 9 (1979), Nr. 2, S. 239-248

- [Odl 82] Odler, I. ; Schüppstuhl, J.: *Kombinierte Hydratation von Tricalciumsilicat und  $\beta$ -Dicalciumsilicat*. In: Cem. Concr. Res. 12 (1982), H. 1, S. 13-20
- [Oga 81] Ogawa, K. ; Roy, D.M.:  *$C_4A_3\bar{S}$  Hydration, Ettringite Formation and its Expansion Mechanism: I. Expansion, Ettringite Stability*. In: Cem. Concr. Res. 11 (1981), S. 741-750
- [Oka 00] Okawa, Y. ; Yamamiya, H. ; Nishibayashi, S.: *Study on the reuse of returned concrete*. In: Mag. of Concr. Res. 52 (2000), Nr. 2, S. 109-115
- [Pao 98] Paolini, M. ; Khurana, R.: *Admixtures for Recycling of Waste Concrete*. In: Cem. Concr. Comp. 20 (1998), Nr. 2/3, S. 221-229
- [Pat 76] US Patent 3,964,921: *Well cementing composition having improved flow properties containing Phosphonobutane Tricarboxylic Acid, and method of use*. Calgon. (veröffentlicht am 22.06.1976)
- [Pat 90] US Patent 4,964,917: *Methods and Compositions for reclaiming concrete*. Sandoz. (veröffentlicht am 23.10.1990)
- [Pat 91] Europäisches Patent 0324501 B1: *Method for stabilizing concrete residues*. Sandoz. (veröffentlicht am 21.11.1991)
- [Pat 92] Europäisches Patent 0508158 A2: *Abbindeverzögerer für das Nassspritzverfahren*. Sika. (veröffentlicht am 14.10.92)
- [Pat 96] Patentschrift DE 3727907 C2: *Wiederaufbereitung von Betonmischungen*. Sandoz. (veröffentlicht am 07.11.1996)
- [Pen 83] Penko, M.: *Some early hydration processes in cement paste as monitored by liquid phase composition measurements*. Purdue University, 1983, Thesis
- [Pol 60] Polivka, M. ; Klein, A.: *Effect of Water-Reducing Admixtures and Set-Retarding Admixtures as Influenced by Portland Cement Composition*. ASTM Special Technical Publication (1960), S. 124-139
- [Pom 83] Pompe, E. ; Lehmann, H.-A.: *Untersuchungen zum Einfluß der 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, HEDP, auf die Kristallisation von  $CaCO_3$  in  $Ca(HCO_3)_2$ -Lösungen*. In: Z. anorg. allg. Chem. (1983), 505, S. 201-208
- [Pow 46] Powers, T.C.; Brownyard, T.L.: *Studies of the physical properties of hardened portland cement paste: Part 2: Studies of water fixation*. In: Amer. Concr. Inst. Jour. 18 (1946), Nr. 3, S. 249-336
- [Pri 60] Prior, M.E. ; Adams, A.B.: *Introduction to producers on water-reducing admixtures and set-retarding admixtures for concrete*. ASTM Special Technical Publication (1960), S. 170-179

- [Ram 78] Ramachandran, V.S.: *Einfluß von zuckerfreien Ligninsulfonaten auf die Zement-Hydratation*. In: Zement-Kalk-Gips (1978), H. 4, S. 206-210
- [Ram 93] Ramachandran, V.S. ; Lowery, M.S. ; Wise, T. ; Polomark, G.M.: *The role of phosphonates in the hydration of Portland cement*. In: Mat. and Structures (1993), Nr. 26, S. 425-432
- [Ram 95] Ramachandran, V.S. (Hrsg.): *Concrete Admixtures Handbook: Properties, Science, and Technology*. - 2 Aufl.. - Park Ridge, N.J.: Noyes, 1995, S. 351ff, 357ff, 379ff
- [Rek 99] Reknes, K.: *Reduction of viscosity of concrete with modified lignosulphonate*. Proc. First Intern. RILEM Symp. Self-Compacting Concrete, Stockholm, Schweden, 1999, S. 473-484
- [Ri 97] *Richtlinie für die Erteilung von Zulassungen für Betonzusatzmittel (Zulassungsrichtlinie)*, Fassung Dezember 1996. "Mitteilungen" Deutsches Institut für Bautechnik (1997), Nr. 5, S. 122-136.
- [Ric 65] Richartz, W. ; Locher, F.W.: *Ein Beitrag zur Morphologie und Wasserbindung von Calciumsilicathydraten und zum Gefüge des Zementsteins*. In: Zement-Kalk-Gips 18 (1965), Nr. 9, S. 449-459
- [Ric 83] Richartz, W.: *Einfluss von Zusätzen auf das Erstarrungsverhalten von Zement*. In: Beton 33 (1983), H. 11, S. 425-429 und H. 12, S. 465-471; ebenso Betontechnische Berichte 1982-83, S. 169-198, Beton-Verlag GmbH, Düsseldorf 1984
- [Ric 02] Rickert, J.: *Einfluss von Verzögerern auf die Hydratation von Klinker und Zement*. In: beton 52 (2002), H. 2, S. 103-108, H. 3, S. 159-164
- [Ric 02a] Rickert, J.: *Wirkungsmechanismen von Verzögerern*. In: Beiträge zum 41. Forschungskolloquium des DAfStb am 11. und 12. Juli 2002 im Forschungsinstitut der Zementindustrie in Düsseldorf (DAfStb-Forschungskolloquium : 41 Düsseldorf 11.-12.07.2002) / Forschungsinstitut der Zementindustrie, FIZ (Hrsg.). : Düsseldorf 2002, S. 95-107
- [Rod 88] Rodger, S.A. ; Groves, G.W. ; Clayden, N.J. ; Dobson, C.M.: *Hydration of Tricalcium Silicate Followed by <sup>29</sup>SiNMR with Cross-Polarization*. In: Jour. Cer. Soc. 71 (1988), Nr. 2, S. 91-96
- [Rod 89] Rodger, S.A. ; Groves, G.W.: *Electron Microscopy Study of Ordinary Portland Cement and Ordinary Portland Cement-Pulverized Fuel Ash Blended Pastes*. In: Jour. Amer. Cer. Soc. 72 (1989), S. 1037-1039
- [Rog 77] Rogers, D.E. ; Aldrige, L.P.: *Hydrates of calcium ferrites and calcium aluminoferrites*. In: Cem. Concr. Res. 7 (1977), Nr. 4, S. 399-409

- [Sch 64] Schwiete, H.E. ; Ludwig, U. ; Jäger, P.: *Investigation in the system  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O-Ca(OH)}_2\text{-H}_2\text{O}$* . In: Zement-Kalk-Gips 17 (1964), S. 229-236
- [Sch 64a] Schwiete, H.E. ; Iwai, T.: *Über das Verhalten der ferritischen Phase im Zement während der Hydratation*. In: ZKG-International 17 (1964), Nr. 9, S. 379-386
- [Seg 61] Segalova, E.E. ; Solov'eva, E.S. ; Rebinder, R.A.: *Influence of Temperature on Processes of Crystallization Structure Formation in Suspensions of Tricalciumaluminate*. In: Kolloid Zh., 23, 1961, S. 194-199
- [Sei 69] Seiler, K.: *Die Wirkungsweise von Erstarrungsverzögerern unter besonderer Berücksichtigung silicofluorhaltiger Verbindungen*. RWTH Aachen, Diss., 1969
- [Sen 91] Senbetta, E ; Dolch, W.L.: *The effects on cement paste of treatment with an extended set control admixture*. In: Cem. Concr. Res. 21 (1991), Nr. 5, S. 750-756
- [Sen 92] Senbetta, E. ; Bury, M.A.: *Controlled cement hydration: Its effect on durability of concrete*. G.M. IDORN INTERNATIONAL SYMPOSIUM 1992, SP 131-9, S. 179-194
- [Ser 80] Sersale, R. ; Sabatelli, V. ; Valenti, G.L.: *Influence of some retarders on the hydration, at early ages of tricalciumaluminate*. Proceeding of the 7th Intern. Congr on the Chem. of Cem.: Volume 4: General Reports, Posters, Seminars (Intern. Congr. on the Chem. of Cem.: 7 Paris 1980). - Paris: Editions Septima, 1981 S. 547-551
- [Set 85] Setzer, M. J.: *Zum Mikrogefüge des Zementsteins und dessen Einfluss auf das mechanische Verhalten*. In: Zement und Beton (1985), H. 85, S. 29-34
- [Sha 99] Sha, W. ; O'Neill, E.A. ; Guo, Z.: *Differential scanning calorimetry study of ordinary Portland cement* In: Cem. Concr. Res. 29 (1999), Nr. 9, S. 1487-1489
- [Ska 77] Skalny, J. ; Tadros, M.E.: *Retardation of Tricalcium Aluminate Hydration by Sulfates*. In: Jour. Amer. Cer. Soc. 60 (1977), S. 174-175
- [Ska 80] Skalny J. ; Young, J.F.: *Mechanisms of portland cement hydration*; Proc. 7<sup>th</sup> Int. Symp. Chem. of Cem., Paris, 1980, S. II 1/3-45
- [Smo 84] Smolczyk, H.-G.: *Flüssigkeit in den Poren des Betons – Zusammensetzung und Transportvorgänge in der flüssigen Phase des Zementsteins*. In: Beton-Informationen 24 (1984), Nr. 1, S. 3-10
- [Spa 95] Spanka, G. ; Thielen, G.: *Untersuchungen zum Nachweis von ver-*

*flüssigenden Betonzusatzmitteln und zu deren Sorptions- und Elutionsverhalten.* In: Beton 45 (1995), H. 5, S. 320-327

- [Spa 95a] Spanka, G. ; Grube, H. ; Thielen, G.: *Wirkungsmechanismen verflüssigender Betonzusatzmittel.* In: Beton 45 (1995), H. 11, S. 802-808, H. 12, S. 876-881
- [Sta 01] Stark J. ; Möser, B. ; Eckart, A.: *Neue Ansätze zur Zementhydratation : Teil 1: Teil 2:* In: Zement-Kalk-Gips 54 (2001), Nr.1, S. 52-60, Nr. 2, S. 114-119
- [Sta 98] Stark, J. ; Wicht, B.: *Anorganische Bindemittel : Zement, Kalk, Spezielle Bindemittel.* Weimar, Bauhaus-Univ. Weimar, Fak. Bauingenieurwesen, 1998. - (Bauhaus-Universität Weimar : Schriften 109)
- [Sta 98] Stark., J. ; Wicht, B.: *Geschichte der Baustoffe.* Wiesbaden, Berlin: Bauverlag, 1998
- [Ste 51] Steinour, H.H.: *Aqueous Cementitious Systems Containing Lime and Alumina.* In: Res. and Develop. Labs. Portl. Cem. Assoc. Bull. (Feb. 1951), No. 34, S. 100ff.
- [Ste 62] Stein, H.N.: *Some characteristics of the hydration of  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  in the presence of  $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .* In: Recueil 81 (1962), Nr. 9/10, S. 881-889
- [Ste 63] Stein, H.N.: *Mechanism of hydration of  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ .* In: Jour. of Appl. Chem. 13, 1963, S. 228-232
- [Ste 65] Stein. H.N.: *The reaction of  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  with water in the presence of  $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .* In: Jour. of Appl. Chem. 15 (1965), Nr. 7, S. 314-325
- [Str 58] Strassen, H. zur: *Die chemischen Reaktionen bei der Zement erhärtung.* In: ZKG-International 11 (1958), Nr. 4, S. 137-143
- [Str 61] Strassen, H. zur: *Überblick über die Reaktionen bei der Zement erhärtung.* In: Tagungsberichte der Zementindustrie, H. 21, 1. Teil (1961), S. 71-87
- [Tas 79] Tashiro, C. ; Oba, J.: *The effects of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{ZnO}$  and  $\text{PbO}$  on the compressive strength and the hydrates of the hardened  $\text{C}_3\text{A}$  paste.* In: Cem. Concr. Res. 9 (1979), S. 253-258
- [Tay 50] Taylor, H.F.W.: *Hydrated calcium silicate hydrate. I Compound formation at ordinary temperatures.* In: Jour. Chem. Soc. (1950), S. 3682-3690
- [Tay 97] Taylor, H.F.W.: *Cement chemistry.* - 2 Aufl.. - London : Thomas Telford Ltd., 1997



- [Ten 00] Tennis, P.D. ; Jennings, H.M.: *A model for two types of calcium silicate hydrate in the microstructure of Portland cement pastes*. In: Cem. Concr. Res. 30 (2000), Nr. 6, S. 855-863
- [Ten 67] Tenoutasse, N.: *Untersuchungen über die Kinetik der Hydratation des Tricalciumaluminats in Gegenwart von Calciumsulfat und Calciumchlorid*. In Zement-Kalk-Gips, 20 (1967), S. 459-467
- [Tho 81] Thomas, N.L. ; Jameson, D.A. ; Double, D.D.: *The effect of lead nitrate on the early hydration of portland cement*. In: Cem. Concr. Res. 11 (1981), S. 143-153
- [Tho 83] Thomas, N.L. ; Birchall, J.D.: *The retarding action of sugars on cement hydration*. In: Cem. Concr. Res. 13 (1983), S. 830-842
- [Tho 83a] Thomas, N.L. ; Double, D.D.: *The Hydration of Portland Cement,  $C_3S$ ,  $C_2S$  in the Presence of a Calcium Complexing Admixture (EDTA)*. In: Cem. Concr. Res. 13 (1983), S. 391-400
- [Tre 86] Trettin, R. ; Wieker, W.: *Zur Hydratation von Trikalziumsilikat - I. Ursachen der Induktionsperiode*. In: Silikatechnik 37 (1986), H. 3, S. 75-78
- [Tut 60] Tuthill, L.H. ; Adams, R.F. ; Hemme, J.M.Jr: *Observations in Testing and Use of Water-Reducing Retarders*. ASTM Special Technical Publication (1960), S. 97-117
- [Uch 85] Uchikawa, H. ; Ogawa, K. ; Uchida, S.: *Influence of character of clinker on the early hydration process and rheological property of cement paste*. In: Cem. Concr. Res. 15 (1985), Nr. 4, S. 561-572
- [Urr 87] Urrutia, C.: *Zum Mechanismus der Wirkung von Saccharose auf das Erstarren und Erhärten von Zementen*, RWTH Aachen, Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Geowissenschaften, Diss., 1987
- [VDZ 93] Verein Deutscher Zementwerke e.V. (Hrsg.): *Tätigkeitsbericht 1990-93*, Düsseldorf: Verlag Bau+Technik GmbH, 1993
- [VDZ 02] Verein Deutscher Zementwerke e.V. (Hrsg.): *Zement-Taschenbuch 2002*, Düsseldorf: Verlag Bau+Technik GmbH, 2002
- [Viv 60] Vivian, H.E.: *Some chemical additions and admixtures in cement paste and concrete*. 4<sup>th</sup> Int. Symp. Chem. Cem. Washington (1960), Vol. II, S. 909-923, Discussion Taplin, J.H., S. 924-925
- [Wal 59] Wallace G.B. ; Ore, E.L.: *Structural and Lean Mass Concrete as Affected by Water-Reducing, Set-Retarding Agents*. ASTM Special Technical Publication (1960), S. 38-94
- [Wan 97] Wang, P. ; Wu, J.: *Influence of sucrose on the setting of Portland cement*. In: Proc. 10<sup>th</sup> Intern. Congr. Chem. Cem., Göteborg,

Schweden, 1997, Vol. III, 3iii006

- [Wei 77] Weigl, J.: *Elektrokinetische Grenzflächenvorgänge*. Weinheim-New York: Verlag Chemie, 1977
- [Wen 97] Wenquan, L. ; Huizhen, L. ; Zhen, H. ; Yajie, L.: *Use of high range Retarder-Plasticizer for Roller-Compacted Concrete of the Three Gorges Project in China*. Superplasticizers and other chemical admixtures in concrete: Proceedings Fifth CANMET/ACI International Conference, Rome, Italy, 1997, S. 835-845
- [Wie 90] Wierig, H.-J. ; Scholz, E.: *Über die Einflüsse verschiedener Calciumsulfat-Arten im Zement, chemische definierter Zusatzmittel und der Temperatur auf rheologische Eigenschaften von Zementmörteln*. Mitteilungen des Instituts für Baustoffkunde und Materialprüfung, Universität Hannover, 1990, Heft 58.
- [Wis 81] Wischers, G.: *Ansteifen und Erstarren von Zement und Beton*. In: Beton 31 (1981), H. 9, S. 337-340 ; H. 10, S. 385-389
- [You 68] Young, J.F.: *The influence of sugar on the hydration of tricalcium aluminate*. Proc. 5<sup>th</sup> Int. Symp. Chem. Cem., Tokyo (1968), Vol. II, S. 256-267
- [You 72] Young, J.F.: *A review of the mechanisms of set-retardation in Portland cement pastes containing organic admixtures*. In: Cem. Concr. Res. 2 (1972), S. 415-433
- [You 70] Young, J.F.: *Effect of organic compounds on the interconversion of calcium aluminate hydrates*. In: Jour. Amer. Cer. Soc. 53 (1970), Nr. 4, S. 65-69
- [You 77] Young, J.F. ; Tong, H.S. ; Berger, R.L.: *Compositions of Solutions in Contact with Hydrating Tricalcium Silicate Pastes*. In: Jour. Amer. Cer. Soc. 60 (1977), Nr. 5-6, S. 193-198

## Im Text zitierte **Normen**

Norm DIN EN 196-1 1995-05. *Prüfverfahren für Zement : Teil 1: Bestimmung der Festigkeit Deutsche Fassung EN 196-1: 1994.*

Norm DIN EN 196-3 1995-05. *Prüfverfahren für Zement : Teil 3: Bestimmung der Erstarrungszeiten und der Raumbeständigkeit Deutsche Fassung EN 196-3:1994.*

Norm DIN EN 197-1 2001-02. *Zement : Teil 1: Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien von Normalzement ; Deutsche Fassung EN 197-1:2000.*

Normentwurf E DIN EN 450 2002-03. *Flugasche für Beton - Teil 1: Definition, Anforderungen und Konformitätskriterien; Deutsche Fassung prEN 450-1:2001.*

Norm DIN EN 480-1 1998-03. *Zusatzmittel für Beton, Mörtel und Einpreßmörtel : Teil 1: Referenzbeton und Referenzmörtel für Prüfungen.*

Norm DIN EN 480-2 1997-02. *Zusatzmittel für Beton, Mörtel und Einpreßmörtel Prüfverfahren : Teil 2: Bestimmung der Erstarrungszeit ; Deutsche Fassung EN 480-2:1996.*

Norm DIN EN 934-2 2002-02. *Zusatzmittel für Beton, Mörtel und Einpreßmörtel : Teil 2: Betonzusatzmittel; Definitionen, Anforderungen, Konformität, Kennzeichnung und Beschriftung; Deutsche Fassung EN 934-2:2001.*

Norm DIN 1045-2 2001-07. *Tragwerke aus Beton, Stahlbeton und Spannbeton : Teil 2: Beton - Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität ; Anwendungsregeln zu DIN EN 206-1.*

Norm DIN 1045-3 2001-07. *Tragwerke aus Beton, Stahlbeton und Spannbeton : Teil 3: Bauausführung.*

Norm DIN 4226-1 2001-07. *Gesteinskörnungen für Beton und Mörtel : Teil 1: Normale und schwere Gesteinskörnungen.*

Norm DIN EN 12350-5 2000-06. *Prüfung von Frischbeton : Teil 5: Ausbreitmaß ; Deutsche Fassung EN 12350-5:1999.*

Norm DIN EN 12390-2 2001-06. *Prüfung von Festbeton: Teil 2: Herstellung und Lagerung von Probekörpern für Festigkeitsprüfungen; Deutsche Fassung EN 12390-2:2000.*

Norm DIN EN 12390-3 2002-04. *Prüfung von Festbeton: Teil 3: Druckfestigkeit von Probekörpern; Deutsche Fassung EN 12390-3:2001.*

Norm DIN 66133 1993-06. *Bestimmung der Porenvolumenverteilung und der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Quecksilberintrusion*

## **Richtlinien**

*DAfStb-Richtlinie für Beton mit verlängerter Verarbeitbarkeitszeit (Verzögerter Beton) : Eignungsprüfung, Herstellung, Verarbeitung und Nachbehandlung*  
Deutscher Ausschuß für Stahlbeton, DAfStb (Hrsg.). - Berlin (u.a.) : Beuth, 1995.  
- (DAfStB-Richtlinie)

*Richtlinie für die Erteilung von Zulassungen für Betonzusatzmittel (Zulassungsrichtlinie)*, Fassung Dezember 1996. "Mitteilungen" Deutsches Institut für Bau-technik (1997), Nr. 5, S. 122-136.

## ***Anhang A – Tafeln***

Tafel A.1: Analysedaten der verwendeten Klinkerphasen

Parameter	Einheit	Klinkerphase		
		C <sub>3</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF
Chemische Analyse - glühverlusthaltig				
H <sub>2</sub> O	M.-%	0,12	0,21	0,18
CO <sub>2</sub>		0,21	0,12	0,07
TOC		<0,013	<0,013	<0,013
SiO <sub>2</sub>		26,05	0,01	0,01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0,05	37,23	20,87
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		0,03	0,03	0,02
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0,01	0,01	32,49
CaO		73,11	61,87	46,01
MgO		0,24	0,33	0,18
SO <sub>3</sub>		0,03	0,04	0,02
K <sub>2</sub> O		0,05	0,01	0,01
Na <sub>2</sub> O		0,02	0,03	0,04
Granulometrische Kennwerte und Feinheitsparameter der RRSB-Funktion				
Dichte	kg/dm <sup>3</sup>	3,20	3,04	3,76
x´	µm	11,62	33,42	54,22
n	-	1,35	0,82	1,50

Tafel A.2: Analysedaten der verwendeten Klinker und Zemente sowie des Steinkohlenflugasche-Füllers (SFA)

Parameter	Einheit	Bezeichnung <sup>1)</sup>					
		K I	Z I	K II	Z II	Z III	SFA
Chemische Analyse – glühverlustfrei (GV-frei)							
GV	M.-%	0,50	0,80	0,34	0,72	3,43	2,68
SiO <sub>2</sub>		20,63	19,85	22,28	21,44	21,20	48,89
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		3,70	3,52	5,07	4,85	6,07	27,67
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		7,06	6,85	3,02	2,86	2,53	9,26
CaO		65,39	64,07	67,27	65,72	64,03	4,91 <sup>2)</sup>
SO <sub>3</sub>		0,61	3,17	0,40	3,15	3,18	0,47
K <sub>2</sub> O		0,95	0,92	0,44	0,50	0,96	3,75
Na <sub>2</sub> O		0,07	0,11	0,18	0,19	0,14	1,01
C <sub>3</sub> S <sup>4)</sup>		72,7	68,2	66,2	60,9	48,9	-
C <sub>2</sub> S <sup>4)</sup>		4,4	5,5	14,0	15,6	23,9	-
C <sub>3</sub> A <sup>4) 5)</sup>		-	-	8,3	8,0	11,8	-
C <sub>4</sub> AF <sup>4) 5)</sup>		17,6	16,8	9,2	8,7	7,7	-
C <sub>2</sub> F <sup>4)</sup>		2,2	2,3	-	-	-	-
SG <sup>3)</sup>	67,5	n.b.	65,9	n.b.	n.b.	-	
Granulometrische Kennwerte und Feinheitsparameter der RRSB-Funktion							
Dichte	kg/dm <sup>3</sup>	3,13	3,12	3,09	3,07	3,08	2,39
O <sub>sp.</sub> (Blaine)	cm <sup>2</sup> /g	3200	3300	3300	3350	3360	3345
x'	µm	18,7	18,5	17,0	16,4	23,1	17,2
n	-	0,73	0,70	1,18	1,13	0,80	0,80
Physikalische Kennwerte nach DIN EN 197-1							
Wasseranspruch	M.-%	24,0	24,0	27,0	22,5	27,0	-
Erstarren-Beginn	h	0,10	2,75	1,40	2,00	3,25	-
Erstarren-Ende	h	1,00	3,30	5,00	3,00	4,30	-
Druckfestigkeit (2d)	N/mm <sup>2</sup>	19,0	24,2	25,3	26,2	28,7	-
Druckfestigkeit (28d)	N/mm <sup>2</sup>	37,0	49,0	52,7	56,5	49,0	-

<sup>1)</sup> K = Klinker; Z = Zement

<sup>3)</sup> SG = Sulfatisierungsgrad

<sup>5)</sup> Rietveld

<sup>2)</sup> CaO<sub>frei</sub> < 1,5 M.-%

<sup>4)</sup> nach Bogue

n.b. = nicht bestimmt

Tafel A.3: Analysedaten des Langzeitverzögerers und des Wirkstoffes

Bezeichnung	Hauptwirkstoff	Lieferung Nr. <sup>1)</sup>	Lieferform	Feststoffgehalt in M.-%	Wirkstoffgehalt in M.-%	Dichte in kg/dm <sup>3</sup>	pH-Wert	Oberflächenspannung in mN/m
LVZ <sup>2)</sup>	PBTC <sup>3)</sup>	1	rosa Flüssigkeit	15	15	1,08	1,2	54,8
		2		16	15	1,09	1,1	55,0
		3		15	15	1,08	1,2	54,6
PBTC1 <sup>4)</sup>	PBTC <sup>3)</sup>	1	farblose Flüssigkeit	50	43	1,27	0,0	57,5

<sup>1)</sup> halbjährlicher Abstand<sup>2)</sup> Wirkungsgruppe Recyclinghilfen RH/RB (Langzeitverzögerer)<sup>3)</sup> 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure<sup>4)</sup> Wirkstoff aus ChemikalienhandelTafel A.4: EDX-Analysen von Proben C<sub>3</sub>S-1 und C<sub>3</sub>S-2

Probe	Alter	Pos.	Anteil in M.-% <sup>1)</sup>				
			C	O	Si	P	Ca
C <sub>3</sub> S-1	3 min	a	n.n.	35,1 (±1,8)	12,3 (±0,9)	n.n.	52,6 (±2,6)
C <sub>3</sub> S-2	3 min	a	n.n.	34,9 (±1,8)	11,9 (±0,6)	n.n.	53,2 (±2,4)
		b	1,9 (±0,1)	38,2 (±1,5)	9,6 (±0,9)	0,7 (±0,1)	49,6 (±2,3)
	180 d	a	n.n.	36,2 (±1,8)	12,1 (±0,8)	n.n.	51,7 (±2,3)
		b	2,0 (±0,2)	38,1 (±1,0)	9,5 (±0,7)	0,7 (±0,1)	49,7 (±2,2)

<sup>1)</sup> Mittelwerte ; Standardabw. in Klammern



Tafel A.5: Glanzwinkel der zwei stärksten Reflexe auftretender Kristallphasen sowie absolute Intensität beim 100-%-Reflex

Bezeichnung	Prüf- alter	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S <sub>0,5</sub>	C <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	CH	E	M	C <sub>2</sub> AH <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> AH <sub>11</sub>	C <sub>4</sub> AH <sub>13</sub>	C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub>
		Glanzwinkel der zwei stärksten Reflexe (%) in °2θ [...] = PDF-Kartennummer bzw. Literaturstelle											
		33,2 (100) 47,6 (30) [38-1429]	33,9 (100) 50,2 (45) [30-226]	32,1 (100) 51,8 (77) [49-442]	29,7 (100) 31,9 (90) [41-224]	11,6 (100) 20,7 (100) [33-311]	34,1(100) 18,1 (74) [4-733]	9,1 (100) 15,8 (76) [41-1451]	9,9 (100) 19,8 (70) [50-1607]	8,3 (100) 16,5 (80) [11-205]	11,9 (100) 23,2 [Dos 67]	11,2 (100) 22,3 (80) [16-339]	39,2 (100) 44,4 (95) [24-217]
		absolute Intensität (100-%-Reflex)											
C <sub>3</sub> A-1	3 min	10681	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	2509
	30 min	9291	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	2486
	24 h	9232	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	4037
	4 d	7001	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	5230
	28 d	4355	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	6386
C <sub>3</sub> A-2	3 min	11853	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	105	565
	30 min	7848	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	101	162	980
	4 d	2559	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	310	268	502	2186
	28 d	1152	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	302	180	714	5586
C <sub>3</sub> A-3	3 min	6042	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)
	1 h	5342	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	116	170	287	166
	24 h	2465	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	254	177	574	250
	4 d	1943	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	294	315	725	290
	33 d	1303	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	386	302	491	355
C <sub>3</sub> A-Ca(OH) <sub>2</sub> -1	3 min	4338	1)	1)	1)	1)	2245	1)	1)	1)	167	160	4213
	1 h	3326	1)	1)	1)	1)	2344	1)	1)	1)	359	380	4498
	6 h	3543	1)	1)	1)	1)	2300	1)	1)	1)	511	511	4315
	24 h	1853	1)	1)	1)	1)	2319	1)	1)	1)	148	1654	5724

Bezeichnung	Prüf- alter	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF	C <sub>3</sub> S	C $\bar{S}$ H <sub>0,5</sub>	C $\bar{S}$ H <sub>2</sub>	CH	E	M	C <sub>2</sub> AH <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> AH <sub>11</sub>	C <sub>4</sub> AH <sub>13</sub>	C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub>
		Glanzwinkel der zwei stärksten Reflexe (%) in °2 $\theta$ [...] = PDF-Kartennummer bzw. Literaturstelle											
		33,2 (100) 47,6 (30) [38-1429]	33,9 (100) 50,2 (45) [30-226]	32,1 (100) 51,8 (77) [49-442]	29,7 (100) 31,9 (90) [41-224]	11,6 (100) 20,7 (100) [33-311]	34,1(100) 18,1 (74) [4-733]	9,1 (100) 15,8 (76) [41-1451]	9,9 (100) 19,8 (70) [50-1607]	8,3 (100) 16,5 (80) [11-205]	11,9 (100) 23,2 [Dos 67]	11,2 (100) 22,3 (80) [16-339]	39,2 (100) 44,4 (95) [24-217]
		absolute Intensität (100%-Reflex)											
	4 d	265	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	1860	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	114	1512	5537
	28 d	250	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	1279	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	2446	3403	3192
C <sub>3</sub> A-Ca(OH) <sub>2</sub> -2	3 min	7569	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	1458	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	240	682	246
	1 h	4703	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	1292	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	300	1007	876
	6 h	3433	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	1752	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	230	1070	1707
	24 h	3030	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	1124	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	365	1919	946
	4 d	3000	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	1116	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	514	1295	1075
	28 d	2164	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	1030	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	253	2016	918
C <sub>3</sub> A-SO <sub>3</sub> -1	3 min	9961	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	2731	106	<sup>1)</sup>	109	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>
	30 min	9006	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	127	3744	<sup>1)</sup>	176	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>
	1 h	8977	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	126	3637	<sup>1)</sup>	172	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>
	6 h	7892	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	124	8250	<sup>1)</sup>	281	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>
	24 h	8754	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	3511	<sup>1)</sup>	544	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>
	4 d	4693	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	467	<sup>1)</sup>	1455	207	101	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>
	28 d	713	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	1095	4564	102	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	230
C <sub>3</sub> A-SO <sub>3</sub> -2	3 min	8220	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	1728	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	675	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>
	30 min	8409	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	1890	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	436	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>
	1 h	8913	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	2326	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	479	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>
	6 h	9231	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	1858	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	429	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>
	24 h	8474	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	1707	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	419	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>

Bezeichnung	Prüf- alter	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF	C <sub>3</sub> S	C $\bar{S}$ H <sub>0,5</sub>	C $\bar{S}$ H <sub>2</sub>	CH	E	M	C <sub>2</sub> AH <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> AH <sub>11</sub>	C <sub>4</sub> AH <sub>13</sub>	C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub>
		Glanzwinkel der zwei stärksten Reflexe (%) in °2 $\theta$ [...] = PDF-Kartennummer bzw. Literaturstelle											
		33,2 (100) 47,6 (30) [38-1429]	33,9 (100) 50,2 (45) [30-226]	32,1 (100) 51,8 (77) [49-442]	29,7 (100) 31,9 (90) [41-224]	11,6 (100) 20,7 (100) [33-311]	34,1(100) 18,1 (74) [4-733]	9,1 (100) 15,8 (76) [41-1451]	9,9 (100) 19,8 (70) [50-1607]	8,3 (100) 16,5 (80) [11-205]	11,9 (100) 23,2 [Dos 67]	11,2 (100) 22,3 (80) [16-339]	39,2 (100) 44,4 (95) [24-217]
		absolute Intensität (100%-Reflex)											
	4 d	7315	1)	1)	1848	1)	1)	655	1)	1)	1)	1)	1)
	28 d	9135	1)	1)	921	100	1)	734	1)	1)	1)	1)	1)
C <sub>3</sub> A-SO <sub>3</sub> -3	1 min	7780	1)	1)	2173	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)
	1 h	4774	1)	1)	931	1)	1)	965	1)	1)	1)	1)	1)
	24 h	4424	1)	1)	876	1)	1)	826	1)	1)	1)	1)	1)
	6 d	4303	1)	1)	747	1)	1)	814	1)	1)	1)	1)	1)
	28 d	5150	1)	1)	752	1)	1)	1157	1)	1)	1)	1)	1)
C <sub>3</sub> A-SO <sub>3</sub> -Ca(OH) <sub>2</sub> -1	3 min	5569	1)	1)	2381	1)	890	1)	1)	1)	1)	1)	1)
	6 h	5396	1)	1)	1)	6153	1161	104	1)	1)	1)	1)	1)
	24 h	2968	1)	1)	1)	5364	1331	141	1)	1)	1)	1)	1)
	4 d	4300	1)	1)	1)	1178	1331	565	1)	1)	1)	1)	1)
	28 d	3360	1)	1)	1)	148	1676	1103	107	1)	1)	1)	1)
C <sub>3</sub> A-SO <sub>3</sub> -Ca(OH) <sub>2</sub> -2	3 min	5235	1)	1)	1875	1)	894	1)	1)	1)	1)	1)	1)
	6 h	6158	1)	1)	1975	1)	878	1)	1)	1)	1)	1)	1)
	24 h	5843	1)	1)	1610	1)	932	1)	1)	1)	1)	1)	1)
	4 d	5741	1)	1)	1840	1)	929	131	1)	1)	1)	1)	1)
	28 d	5056	1)	1)	895	1)	895	321	1)	1)	1)	1)	1)
C <sub>3</sub> A-SO <sub>3</sub> -Ca(OH) <sub>2</sub> -3	3 min	5248	1)	1)	1974	1)	824	1)	1)	1)	1)	1)	1)
	6 h	4942	1)	1)	1906	1)	748	1)	1)	1)	1)	1)	1)
	24 h	4878	1)	1)	1927	1)	819	1)	1)	1)	1)	1)	1)

[illegible]

Bezeichnung	Prüf- alter	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF	C <sub>3</sub> S	C $\bar{S}$ H <sub>0,5</sub>	C $\bar{S}$ H <sub>2</sub>	CH	E	M	C <sub>2</sub> AH <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> AH <sub>11</sub>	C <sub>4</sub> AH <sub>13</sub>	C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub>
		Glanzwinkel der zwei stärksten Reflexe (%) in °2 $\theta$ [...] = PDF-Kartennummer bzw. Literaturstelle											
		33,2 (100) 47,6 (30) [38-1429]	33,9 (100) 50,2 (45) [30-226]	32,1 (100) 51,8 (77) [49-442]	29,7 (100) 31,9 (90) [41-224]	11,6 (100) 20,7 (100) [33-311]	34,1(100) 18,1 (74) [4-733]	9,1 (100) 15,8 (76) [41-1451]	9,9 (100) 19,8 (70) [50-1607]	8,3 (100) 16,5 (80) [11-205]	11,9 (100) 23,2 [Dos 67]	11,2 (100) 22,3 (80) [16-339]	39,2 (100) 44,4 (95) [24-217]
		absolute Intensität (100%-Reflex)											
C <sub>4</sub> AF-2	3 min	1)	3753	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)
	30 min	1)	4335	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)
	6 h	1)	2590	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)
	4 d	1)	2525	1)	1)	1)	1)	1)	1)	240	180	230	240
	28 d	1)	1607	1)	1)	1)	1)	1)	1)	221	203	1282	396
C <sub>4</sub> AF-SO <sub>3</sub> -1	3 min	1)	3253	1)	1000	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)
	6 h	1)	2650	1)	1)	557	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)
	24 h	1)	2287	1)	1)	598	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)
	4 d	1)	3238	1)	1)	450	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)
	28 d	1)	542	1)	1)	1)	1)	352	2655	1)	1)	1)	108
C <sub>4</sub> AF-SO <sub>3</sub> -2	3 min	1)	3390	1)	1430	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)
	6 h	1)	3322	1)	915	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)
	24 h	1)	3771	1)	1121	1)	1)	118	1)	1)	1)	1)	1)
	4 d	1)	3768	1)	327	508	1)	164	1)	1)	1)	1)	1)
	28 d	1)	414	1)	150	1)	1)	490	2578	1)	1)	1)	1)
K I-0	3 min	1)	1037	3735	1)	1)	2)	1)	1)	1)	1)	1)	1)
	1 h	1)	1000	3410	1)	1)	2)	1)	1)	1)	1)	1)	1)
	3 h	1)	941	3900	1)	1)	2)	1)	1)	1)	1)	1)	1)
	8 h	1)	968	3270	1)	1)	2)	1)	1)	1)	1)	1)	1)
	24 h	1)	900	2560	1)	1)	2)	1)	1)	1)	1)	1)	1)

[illegible]

[illegible]

Bezeichnung	Prüf- alter	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF	C <sub>3</sub> S	C $\bar{S}$ H <sub>0,5</sub>	C $\bar{S}$ H <sub>2</sub>	CH	E	M	C <sub>2</sub> AH <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> AH <sub>11</sub>	C <sub>4</sub> AH <sub>13</sub>	C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub>
		Glanzwinkel der zwei stärksten Reflexe (%) in °2 $\theta$ [...] = PDF-Kartennummer bzw. Literaturstelle											
		33,2 (100) 47,6 (30) [38-1429]	33,9 (100) 50,2 (45) [30-226]	32,1 (100) 51,8 (77) [49-442]	29,7 (100) 31,9 (90) [41-224]	11,6 (100) 20,7 (100) [33-311]	34,1(100) 18,1 (74) [4-733]	9,1 (100) 15,8 (76) [41-1451]	9,9 (100) 19,8 (70) [50-1607]	8,3 (100) 16,5 (80) [11-205]	11,9 (100) 23,2 [Dos 67]	11,2 (100) 22,3 (80) [16-339]	39,2 (100) 44,4 (95) [24-217]
		absolute Intensität (100%-Reflex)											
K II-2n	3 min	810	500	2530	1)	1)	2)	1)	1)	1)	1)	1)	1)
	1 h	850	450	2850	1)	1)	2)	1)	1)	1)	1)	1)	1)
	3 h	820	480	2900	1)	1)	2)	1)	1)	1)	1)	1)	1)
	4 d	840	470	3080	1)	1)	2)	1)	1)	1)	1)	1)	1)
	28 d	1)	1)	1050	1)	1)	2)	1)	1)	1)	1)	1)	1)
Z II-0	3 min	850	480	2100	1)	1)	2)	110	1)	1)	1)	1)	1)
	1 h	850	490	2590	1)	1)	2)	110	1)	1)	1)	1)	1)
	3 h	820	450	2140	1)	1)	2)	110	1)	1)	1)	1)	1)
	24 h	780	1)	1760	1)	1)	2)	160	1)	1)	1)	1)	1)
	4 d	680	1)	1400	1)	1)	2)	190	1)	1)	1)	1)	1)
	28 d	490	1)	1160	1)	1)	2)	160	1)	1)	1)	1)	1)
Z II-2s	3 min	830	450	2580	1)	1)	2)	80	1)	1)	1)	1)	1)
	1 h	820	450	2690	1)	1)	2)	80	1)	1)	1)	1)	1)
	3 h	870	460	2880	1)	1)	2)	75	1)	1)	1)	1)	1)
	8 h	890	490	2700	1)	1)	2)	70	1)	1)	1)	1)	1)
	4 d	870	460	2700	1)	1)	2)	130	1)	1)	1)	1)	1)
	28 d	1)	1)	1130	1)	1)	2)	210	1)	1)	1)	1)	1)
Z II-2n	3 min	850	440	3040	1)	1)	2)	70	1)	1)	1)	1)	1)
	1 h	870	450	2730	1)	1)	2)	70	1)	1)	1)	1)	1)
	3 h	840	460	2930	1)	1)	2)	75	1)	1)	1)	1)	1)



Bezeichnung	Prüf- alter	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF	C <sub>3</sub> S	C $\bar{\text{S}}$ H <sub>0,5</sub>	C $\bar{\text{S}}$ H <sub>2</sub>	CH	E	M	C <sub>2</sub> AH <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> AH <sub>11</sub>	C <sub>4</sub> AH <sub>13</sub>	C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub>
		Glanzwinkel der zwei stärksten Reflexe (%) in °2 $\theta$ [...] = PDF-Kartennummer bzw. Literaturstelle											
		33,2 (100) 47,6 (30) [38-1429]	33,9 (100) 50,2 (45) [30-226]	32,1 (100) 51,8 (77) [49-442]	29,7 (100) 31,9 (90) [41-224]	11,6 (100) 20,7 (100) [33-311]	34,1(100) 18,1 (74) [4-733]	9,1 (100) 15,8 (76) [41-1451]	9,9 (100) 19,8 (70) [50-1607]	8,3 (100) 16,5 (80) [11-205]	11,9 (100) 23,2 [Dos 67]	11,2 (100) 22,3 (80) [16-339]	39,2 (100) 44,4 (95) [24-217]
		absolute Intensität (100%-Reflex)											
	4 d	850	480	2520	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	<sup>2)</sup>	75	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>
	28 d	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	1040	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	<sup>2)</sup>	170	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Intensität unter der Nachweisgrenze

<sup>2)</sup> aufgrund von Textureffekten keine Auswertung

Tafel A.6: Anfangstemperaturen charakteristischer Entwässerungspeaks einzelner Phasen aufsteigend in °C

$CAH_{10}$	$C_2AH_8$	C-S-H	E	$C\bar{S}H_2$	$C\bar{S}H_{0.5}$	$C_4AH_{11-13}$	M	$C_3AH_6$	CH
~85 ~285 ~530	~105	~110	~130	~160 ~190	~190	~205	~210	~325 ~540	~540

„~“ Aufgrund unterschiedlicher Probenstruktur und -menge können sich die Anfangstemperaturen geringfügig verschieben.

Tafel A.7: Erstarrungsbeginn von Klinker- und Zementmörtel in Anlehnung an DIN EN 480-2; Druckfestigkeit nach DIN EN 196-1; w/z = 0,50

Be- zeich- nung	LVZ in M.-% <sup>1)</sup>	Erstarrungsbeginn von Mörtel (Leim) in h		Mörteldruckfestigkeit in N/mm <sup>2</sup> im Alter von					
				2 d	7 d	28 d	2 d	7 d	28 d
		Zugabezeitpunkt <sup>2)</sup>		Zugabezeitpunkt <sup>2)</sup>					
		s	n	s			n		
K I-0	0	14 (16)	14 (16)	19,0	29,6	37,0	19,0	29,6	37,0
K I-1	1	<b>2,3 (2,5)</b>	<b>1,5 (1,5)</b>	n.b.	n.b.	43,1	n.b.	n.b.	45,1
K I-1,5	1,5	<b>3,3</b>	<b>1,8</b>	n.b.	n.b.	42,5	n.b.	n.b.	43,7
K I-2	2	<b>5,0</b>	<b>4,0</b>	0	0	44,1	0	0	44,2
K I-5	5	<b>11</b>	<b>9,3</b>	0	0	0	0	0	0
Z I-0	0	5,0 (7,0)	5,0 (7,0)	24,2	39,2	49,0	24,2	39,2	49,0
Z I-1	1	50 (60)	52 (60)	0	34,2	41,8	0	33,6	40,2
Z I-1,5	1,5	76	102	n.b.	n.b.	38,6	n.b.	n.b.	39,9
Z I-2	2	98	168	0	0	38,5	0	0	41,0
Z I-5	5	111	312	0	0	8,3	0	0	0
K II-0	0	15 (16)	15 (16)	25,3	40,6	52,7	25,3	40,6	52,7
K II-1	1	<b>3,0</b>	51	15,3	41,2	49,5	0	39,0	54,1
K II-1,5	1,5	<b>3,0</b>	51	n.b.	n.b.	51,5	n.b.	n.b.	55,5
K II-2	2	<b>3,0 (1,5)</b>	90 (92)	0	0	52,8	0	0	55,0
K II-5	5	<b>3,0</b>	240	0	0	46,9	0	0	0
Z II-0	0	4,0 (6,0)	4,0 (6,0)	26,2	43,5	56,5	26,2	43,5	56,5
Z II-1	1	20	28	20,1	43,0	53,3	10,0	42,8	57,6
Z II-1,5	1,5	29	133	0	n.b.	53,3	0	25,7	52,6
Z II-2	2	45 (95)	220 (192)	0	0	57,8	0	0	54,1
Z II-5	5	80	240	0	0	11,4	0	0	0
Z III-0	0	4,3	4,3	28,7	36,3	49,0	28,7	36,3	49,0
Z III-1	1	46	65	0	31,2	45,3	0	n.b.	n.b.
Z III-2	2	72	200	0	9,0	45,1	0	0	51,0
Z III-5	5	220	300	0	0	9,3	0	0	n.b.

**fett** = Umschlagreaktionen

n.b. = nicht bestimmt

<sup>1)</sup> bezogen auf die Klinker- bzw. Zementmasse; Zusatzmittel wurde dem Wasser angerechnet

<sup>2)</sup> s = **s**ofortige Zugabe des Zusatzmittels im Zugabewasser ; n = **n**achträgliche Zugabe des Zusatzmittels rd. 2 min nach Wasserzugabe

## ***Anhang B – Bilder***

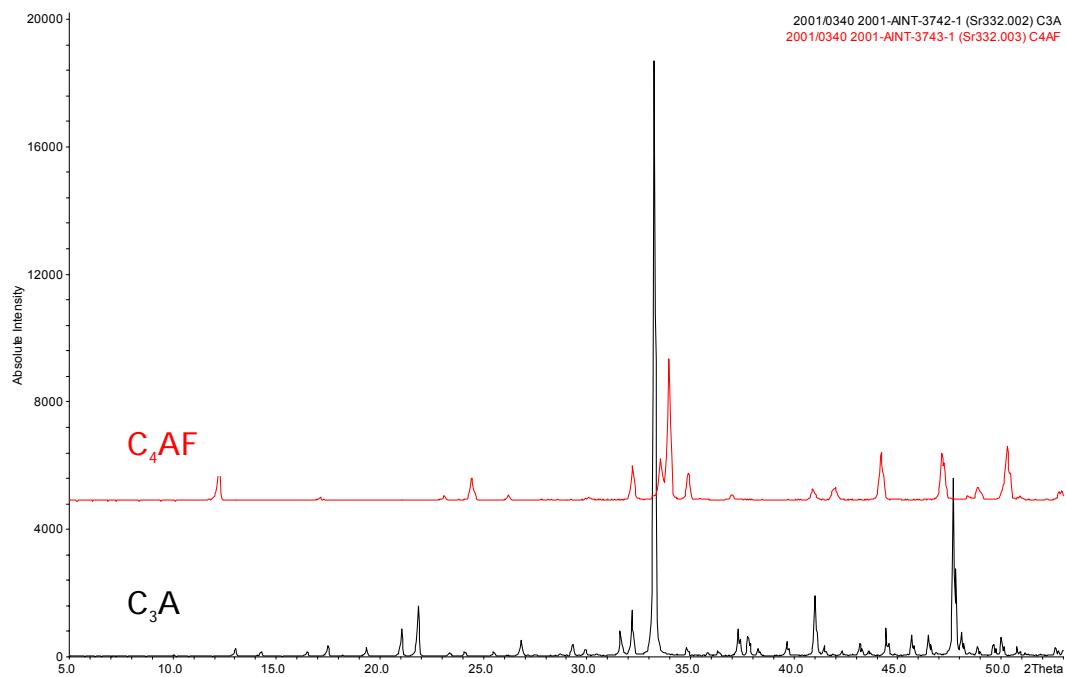
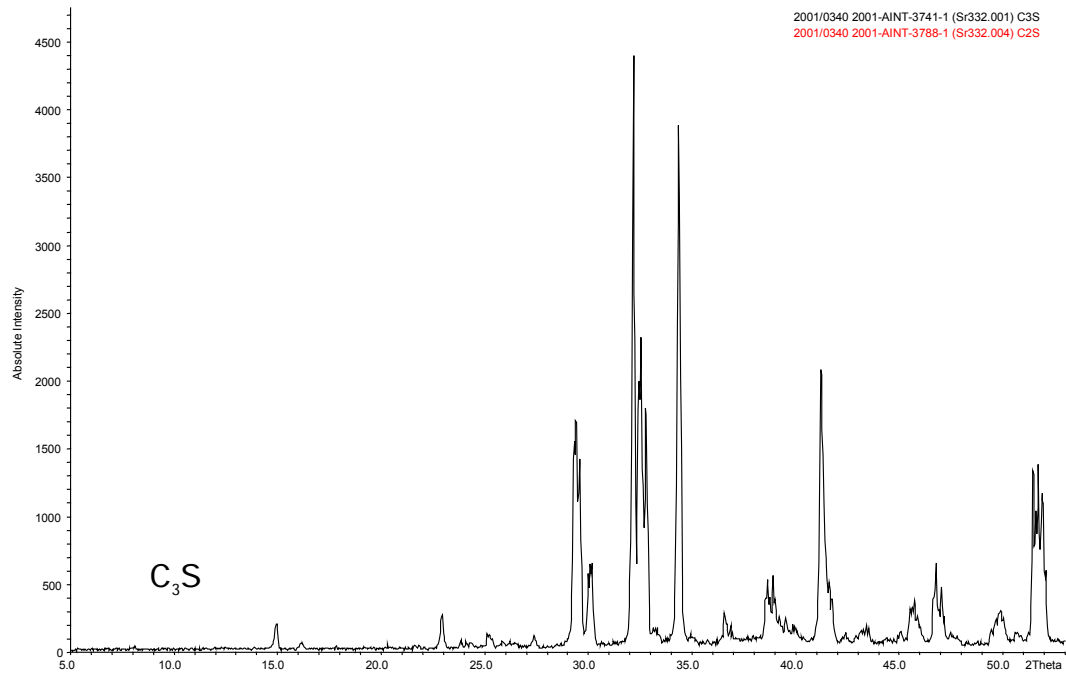


Bild B.1: Röntgendiffraktogramme von C<sub>3</sub>S, C<sub>3</sub>A und C<sub>4</sub>AF

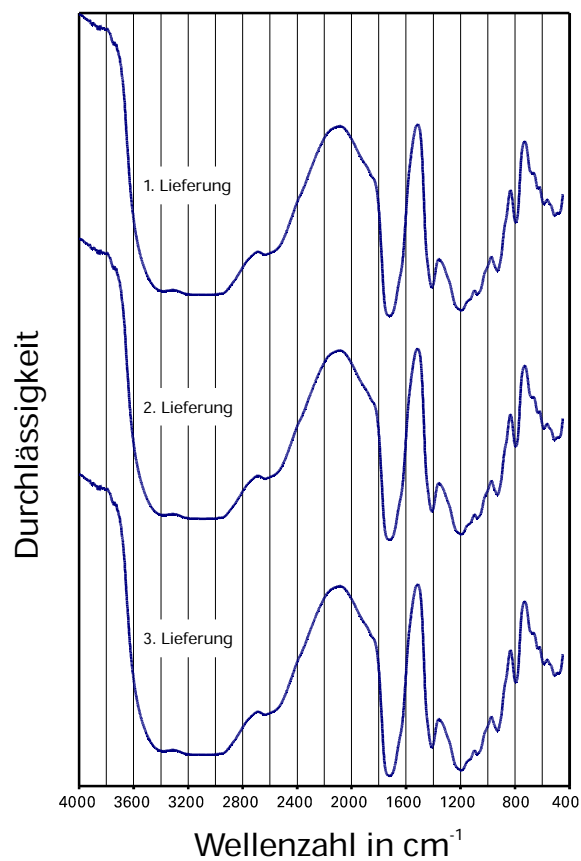


Bild B.2: IR-Spektren verschiedener Lieferungen des Langzeitverzögerers (LVZ)

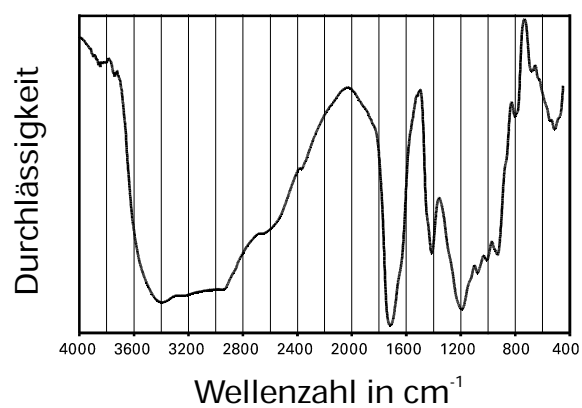


Bild B.3: IR-Spektrum von PBTC1

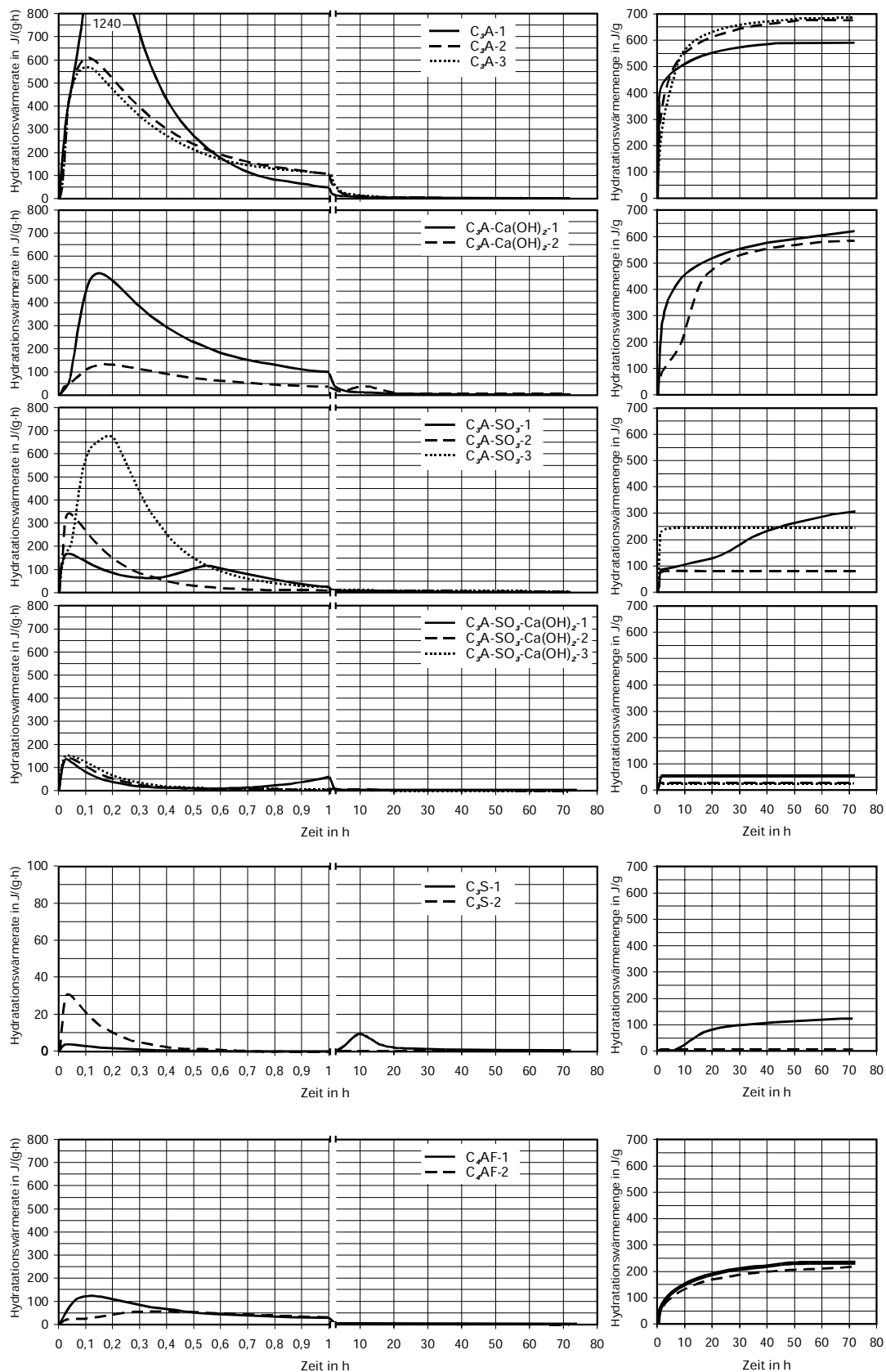
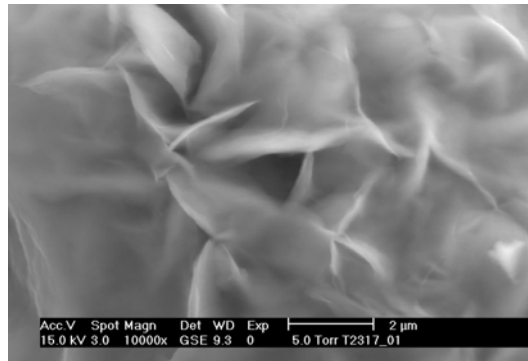
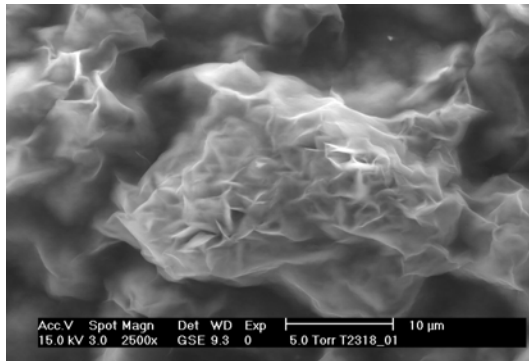
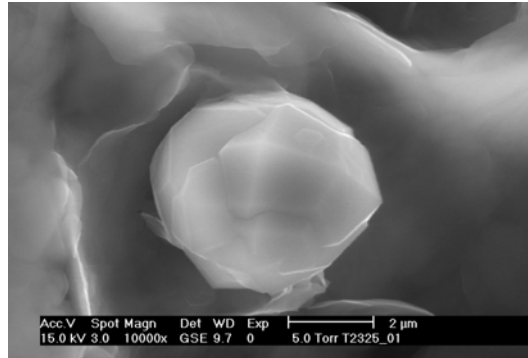
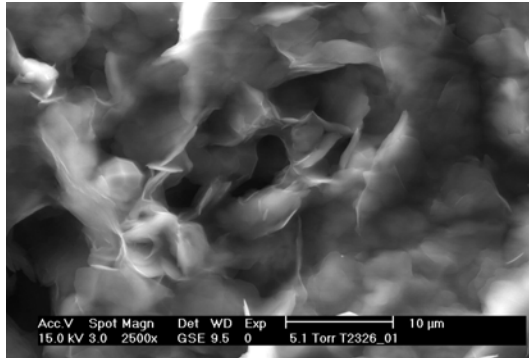


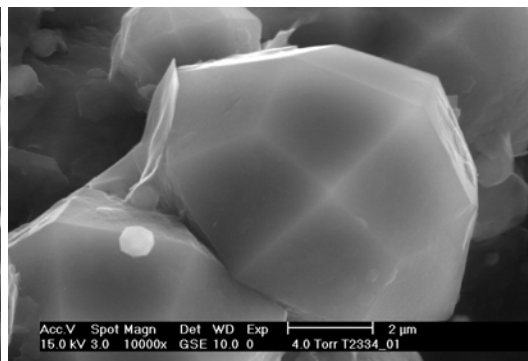
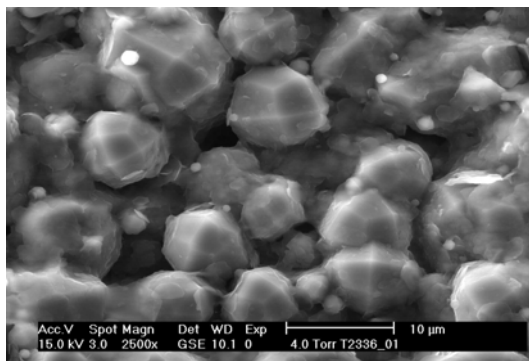
Bild B.4: Hydratationswärmeraten und -mengen einzelner Klinkerphasen sowie von Gemischen aus Klinkerphasen mit  $\text{Ca(OH)}_2$  und/oder Sulfatträgern



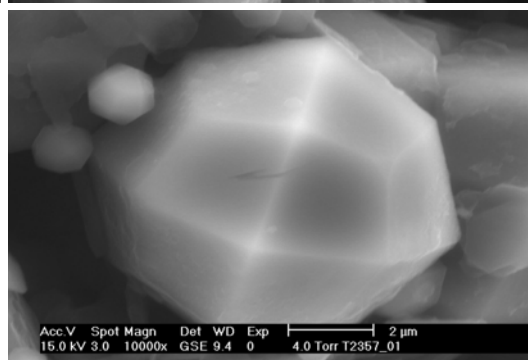
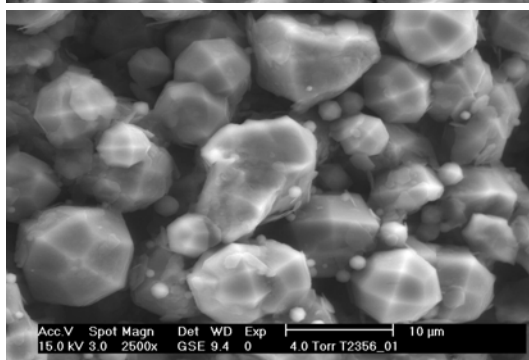
3 min



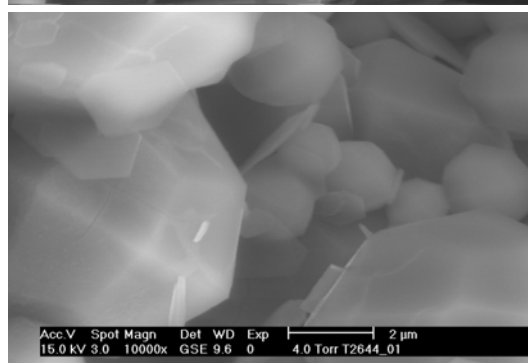
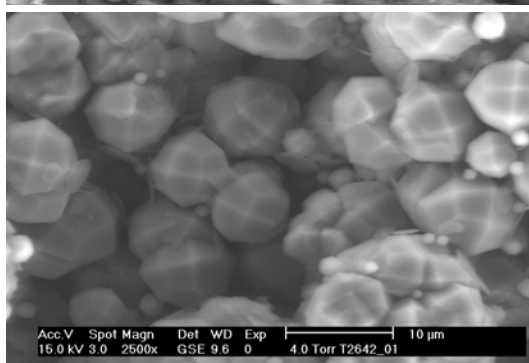
6 h



24 h



4 d



28 d

Bild B.5:  $C_3A-1$ ; w/Feststoff = 1,0; ESEM



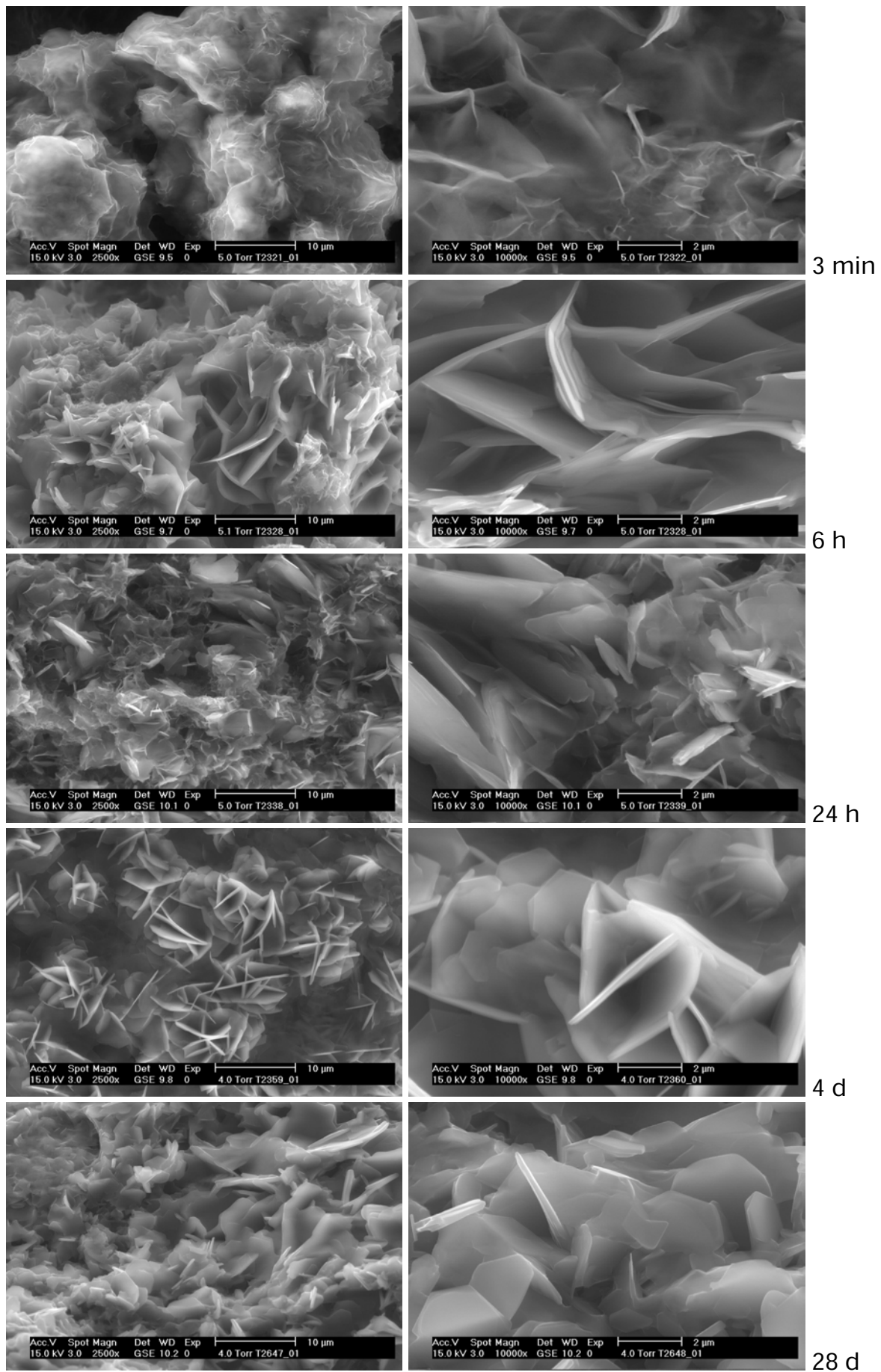


Bild B.6:  $C_3A-2$ ; w/Feststoff = 1,0; ESEM  
- 131 -

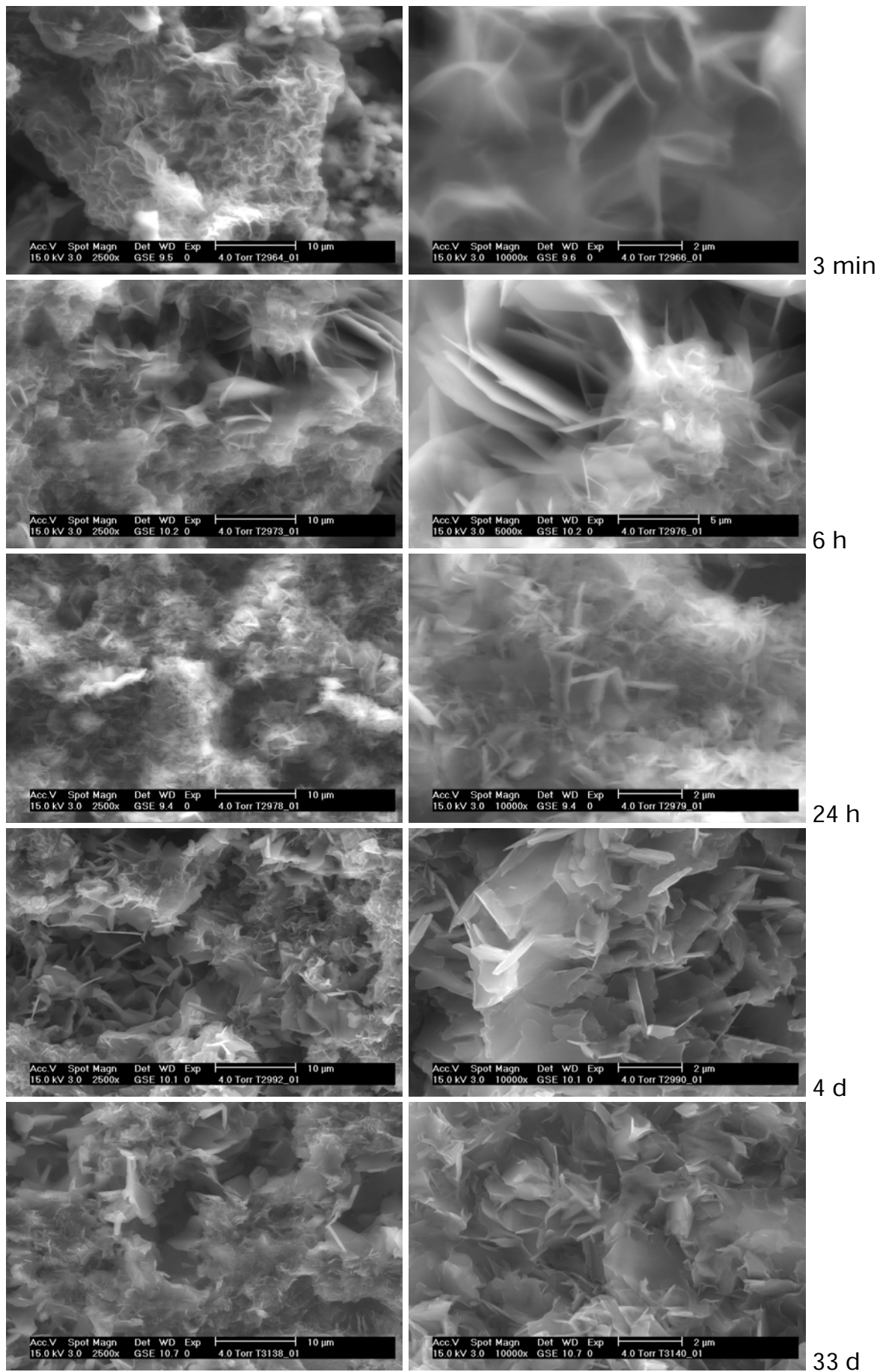


Bild B.7: C<sub>3</sub>A-3; w/Feststoff = 1,0; ESEM  
- 132 -

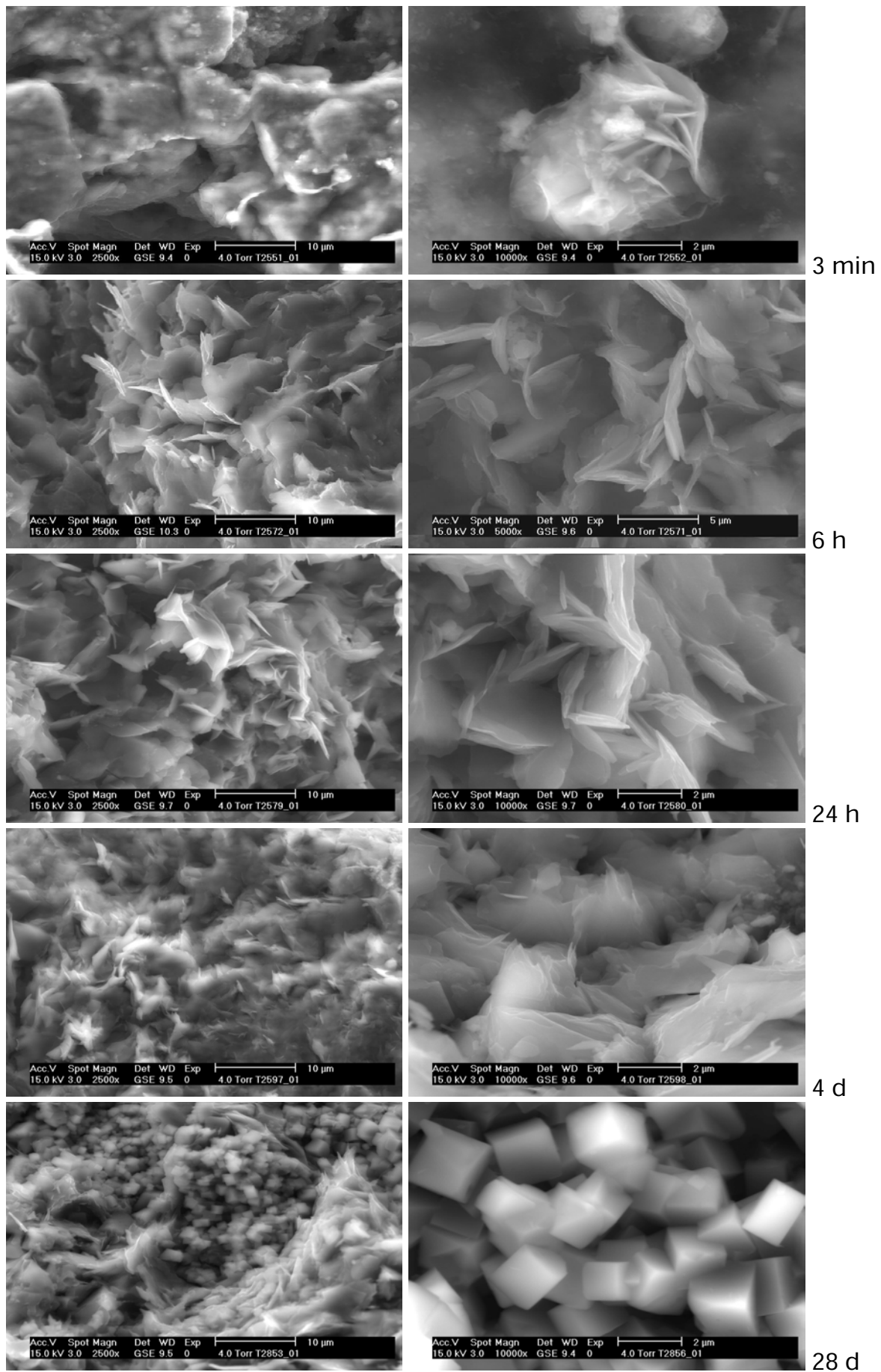


Bild B.8:  $C_3A-Ca(OH)_2-1$ ; w/Feststoff = 1,0; ESEM

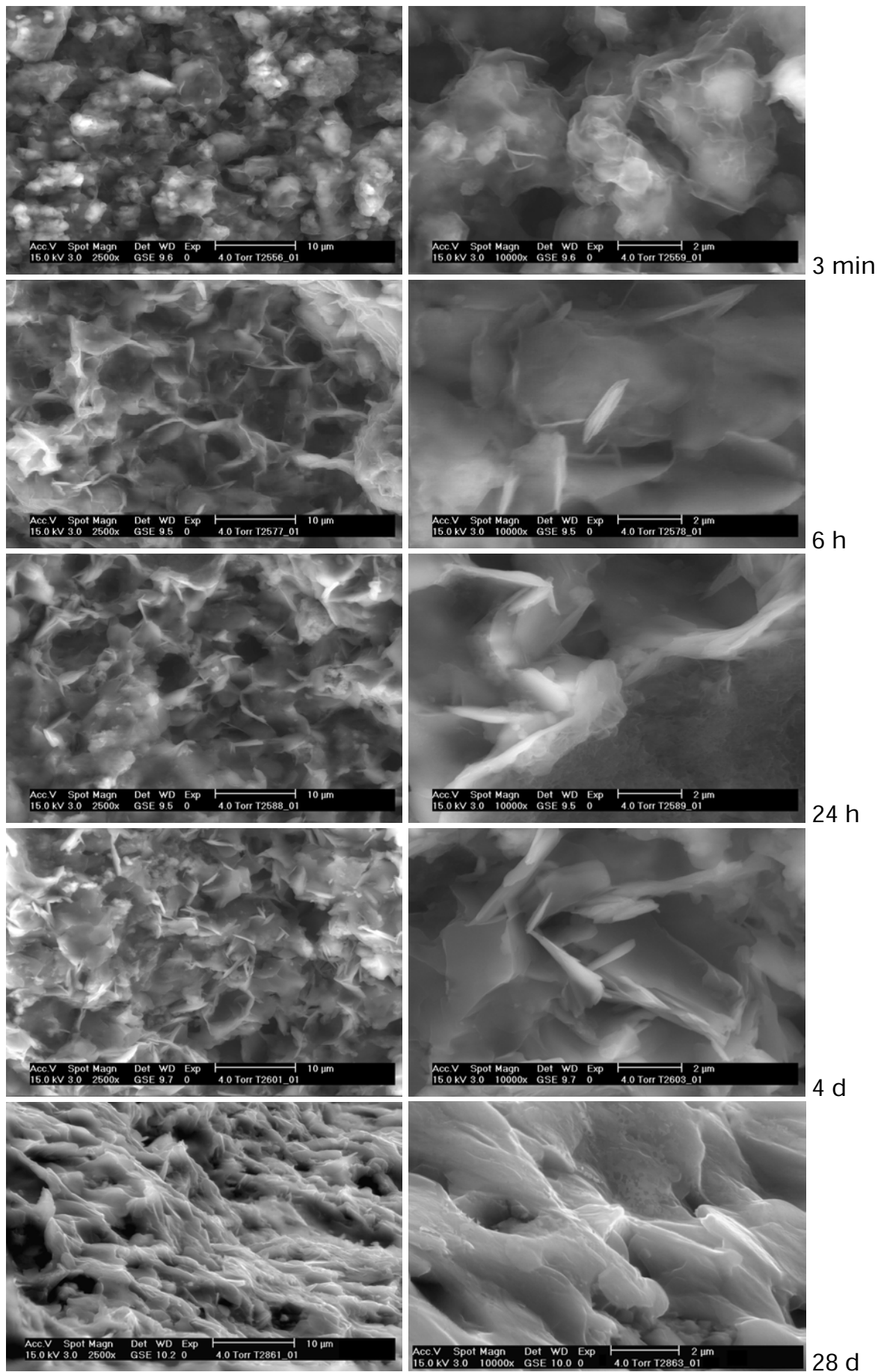
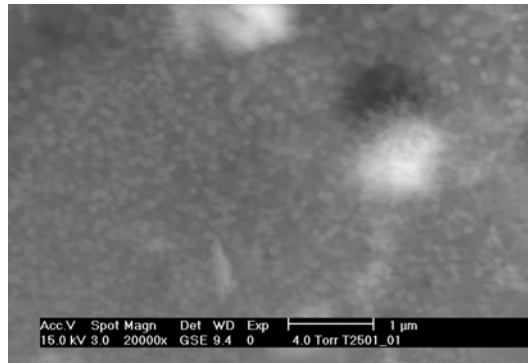
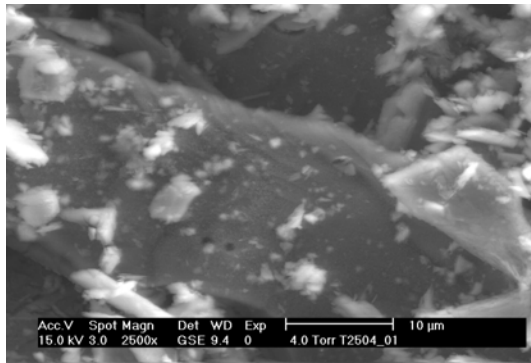
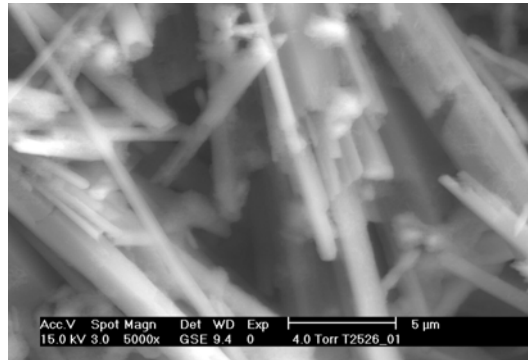
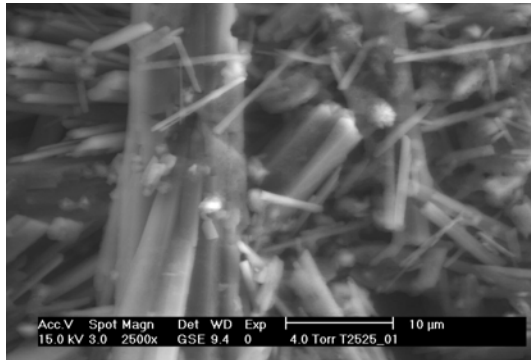


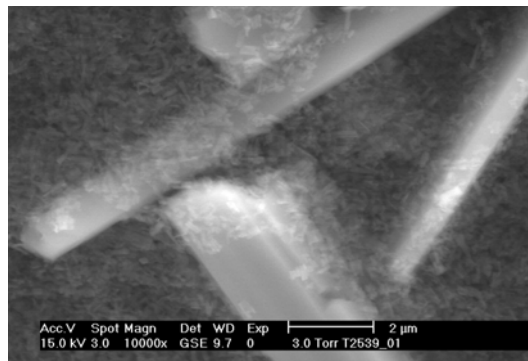
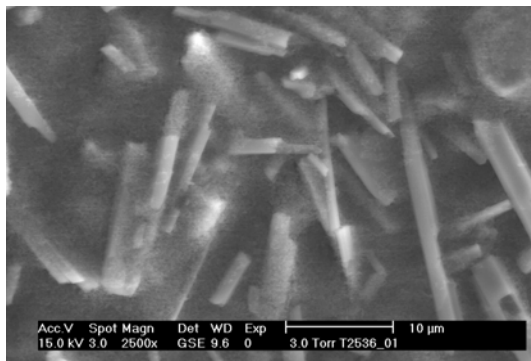
Bild B.9:  $C_3A-Ca(OH)_2-2$ ; w/Feststoff = 1,0; ESEM



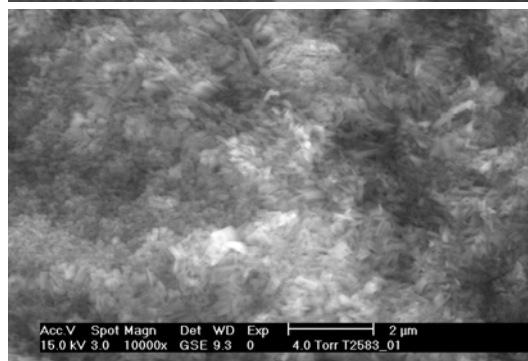
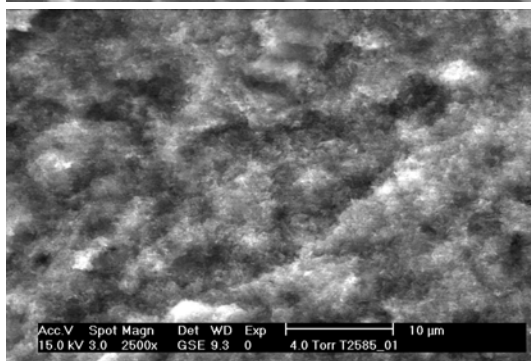
3 min



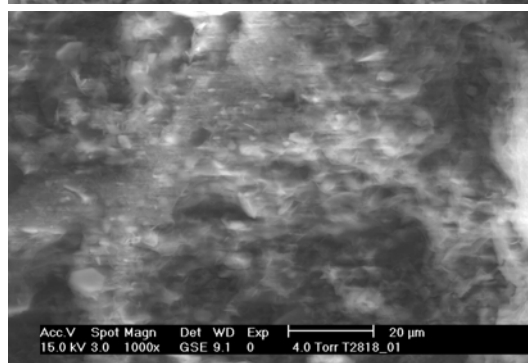
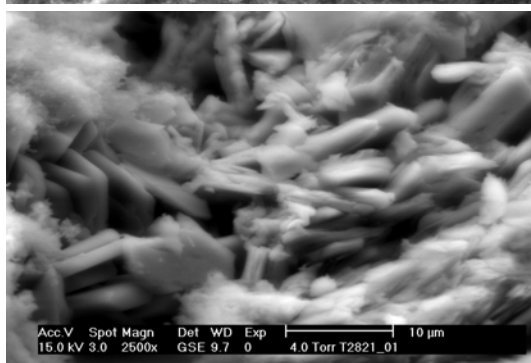
6 h



23 h



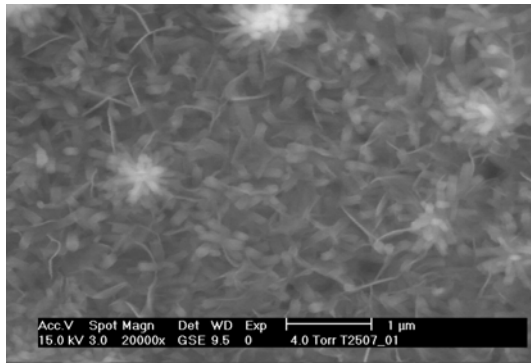
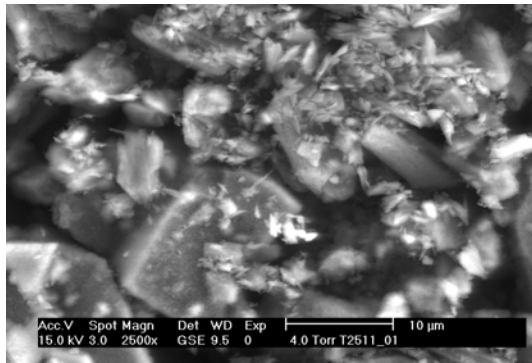
4 d



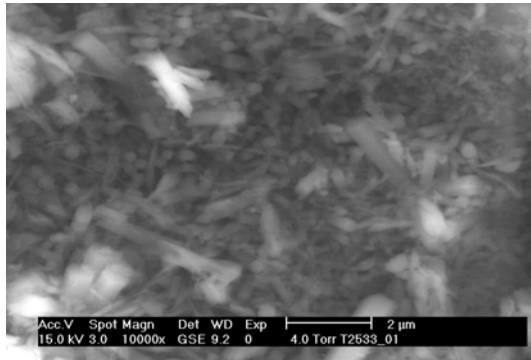
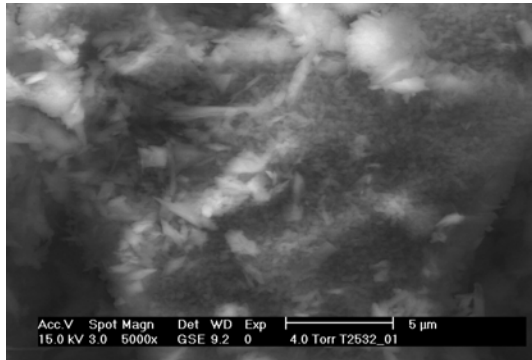
28 d

Bild B.10:  $C_3A-SO_3-1$ ; w/Feststoff = 1,0; ESEM  
- 135 -

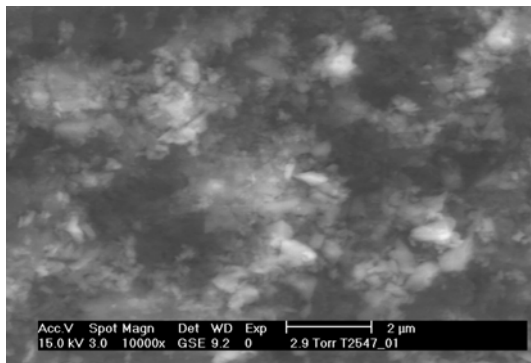
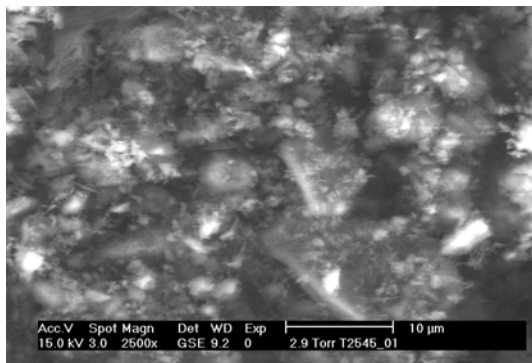




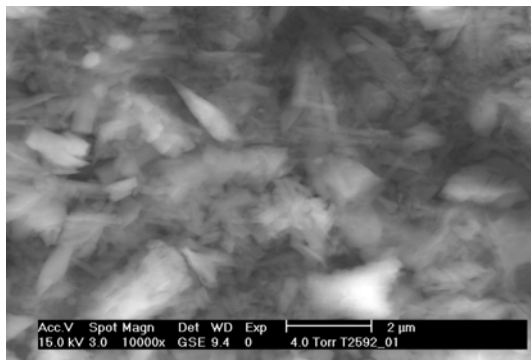
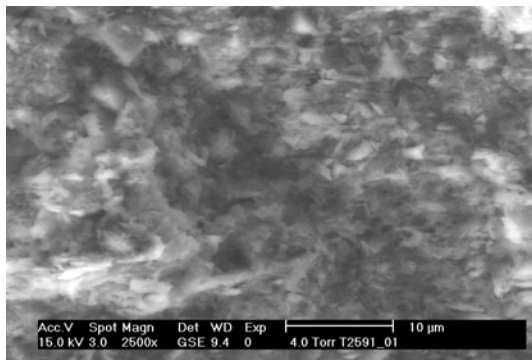
3 min



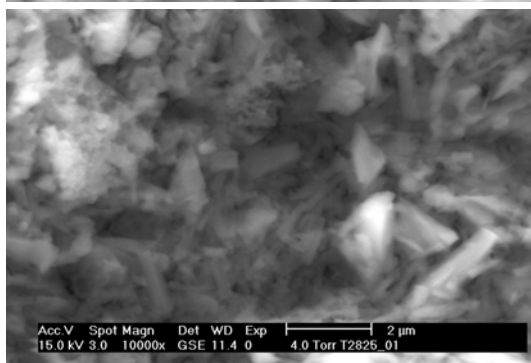
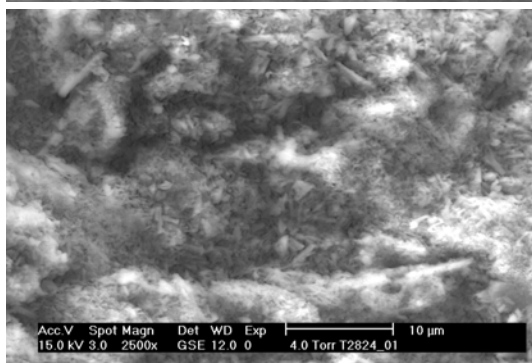
6 h



26 h

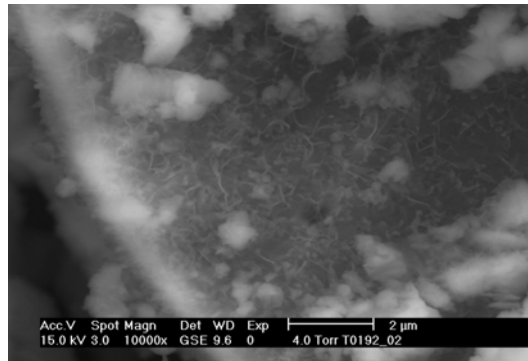
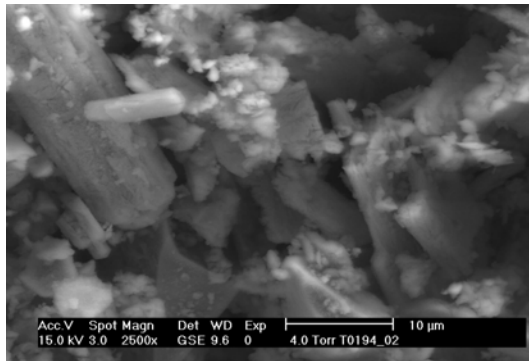


4 d

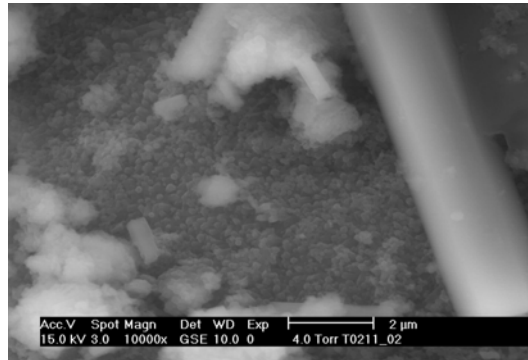
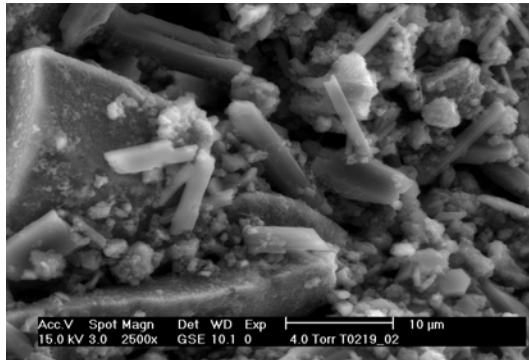


28 d

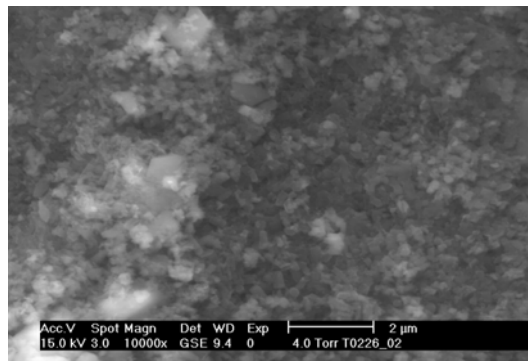
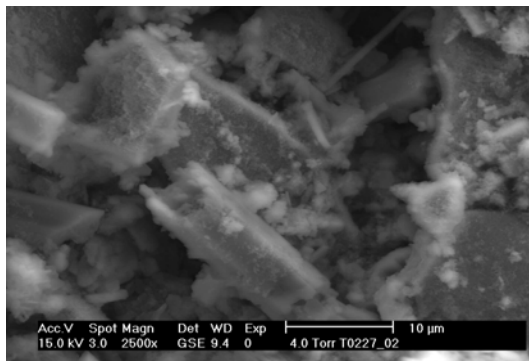
Bild B.11:  $C_3A-SO_3-2$ ; w/Feststoff = 1,0; ESEM



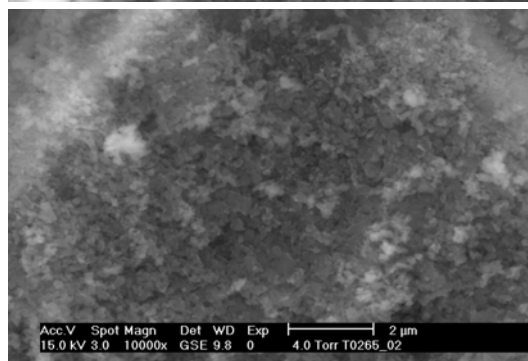
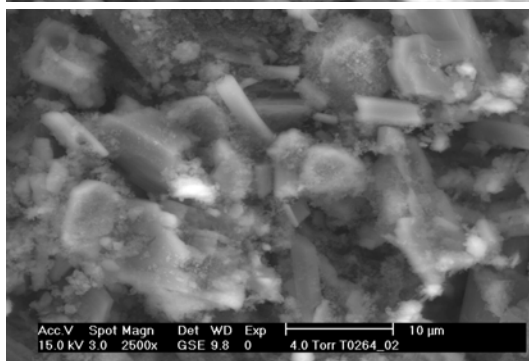
3 min



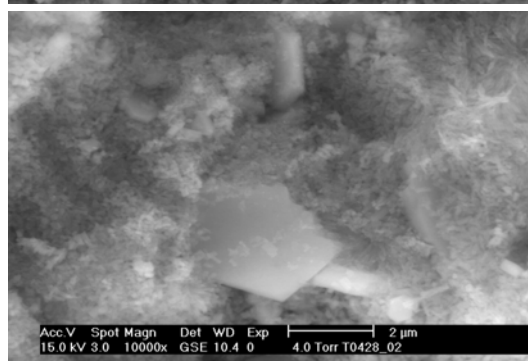
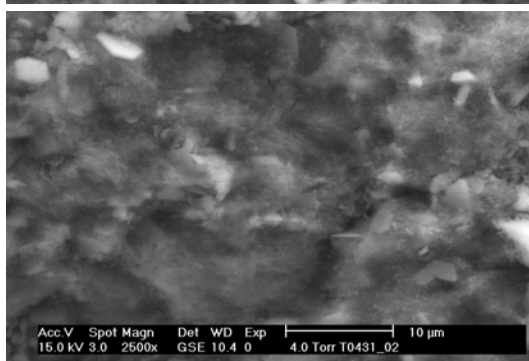
6 h



24 h



4 d



28 d

Bild B.12:  $C_3A-SO_3-Ca(OH)_2-1$ ; w/Feststoff = 1,0; ESEM

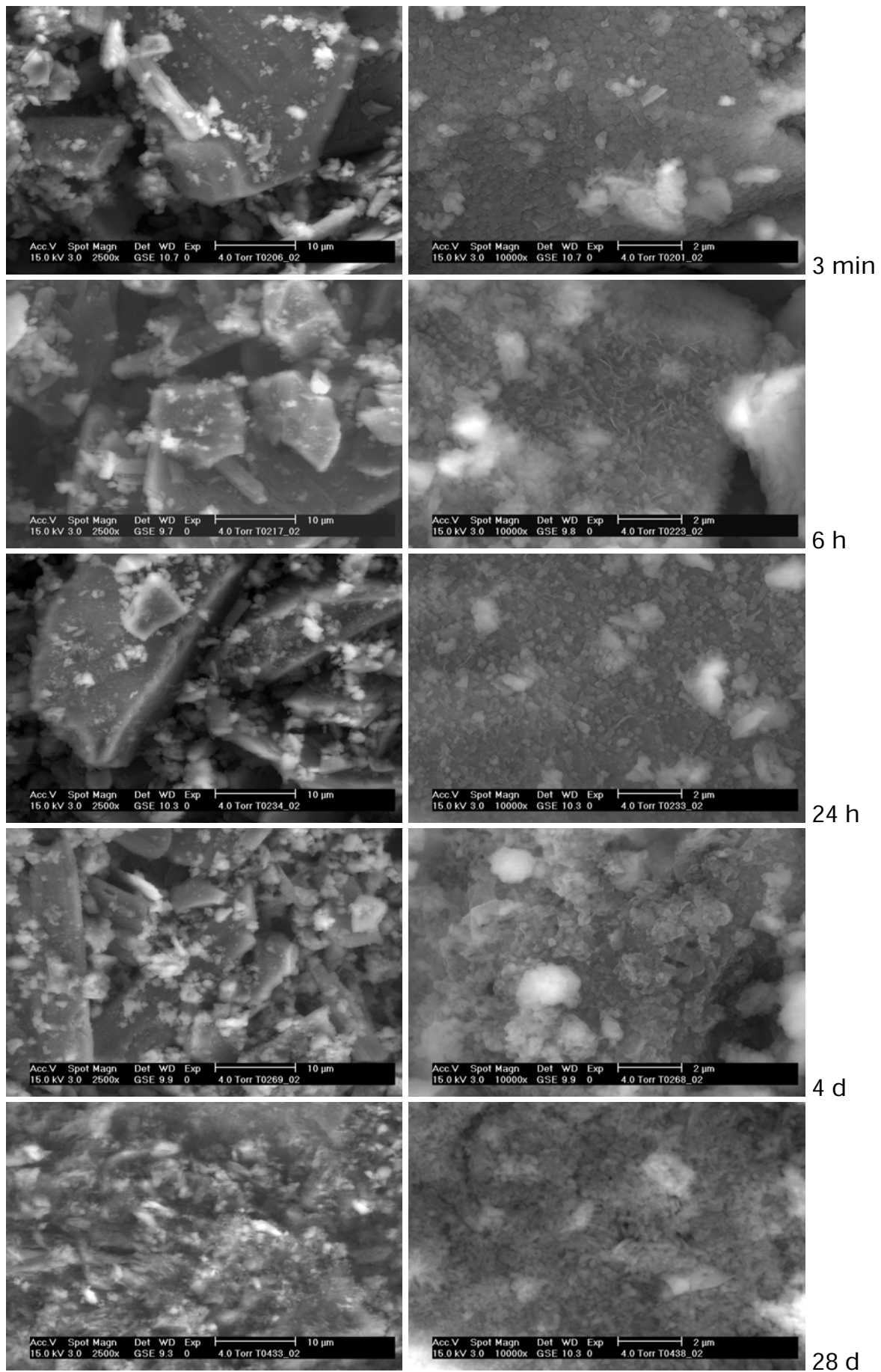
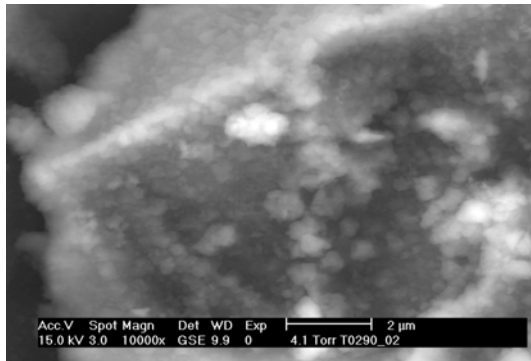
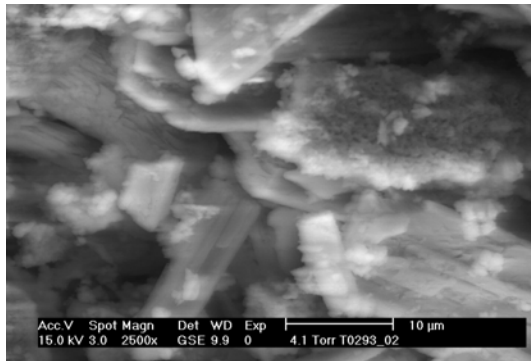
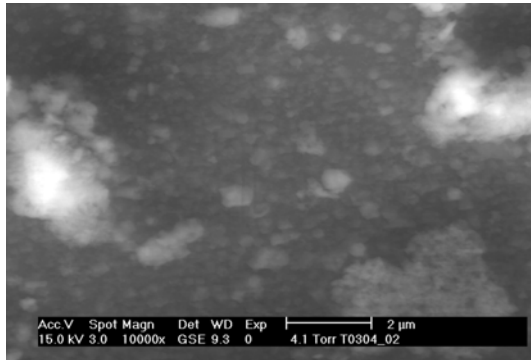
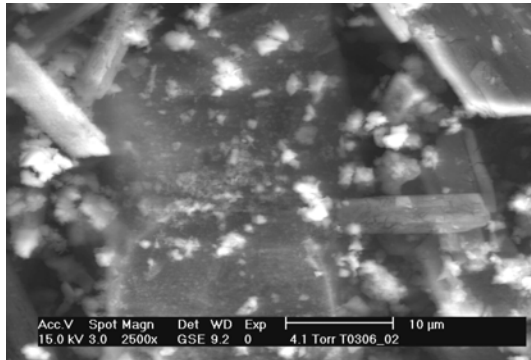


Bild B.13:  $C_3A-SO_3-Ca(OH)_2-2$ ; w/Feststoff = 1,0; ESEM

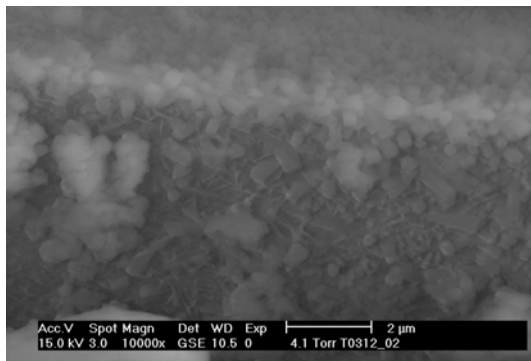
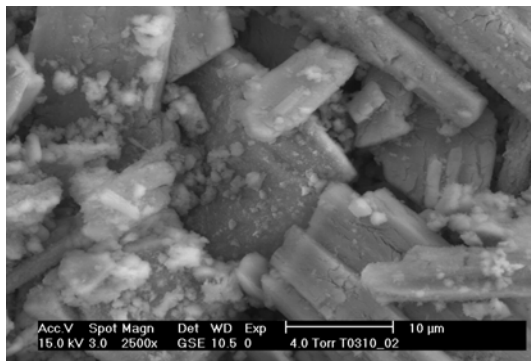




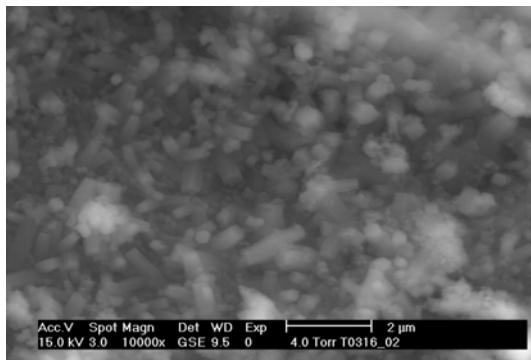
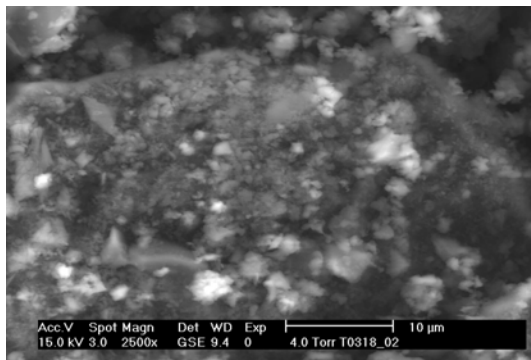
3 min



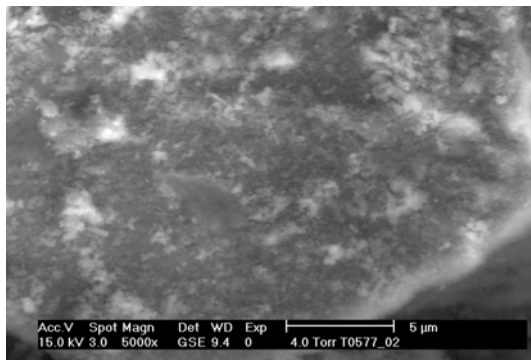
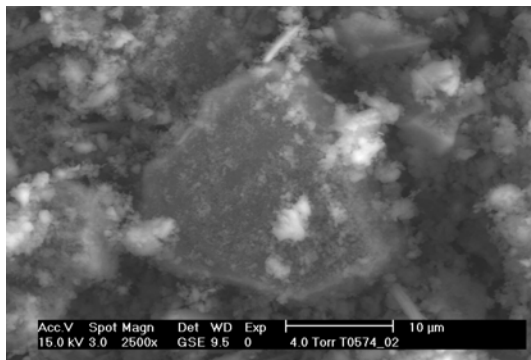
6 h



24 h



4 d



28 d

Bild B.14:  $C_3A-SO_3-Ca(OH)_2-3$ ; w/Feststoff = 1,0; ESEM

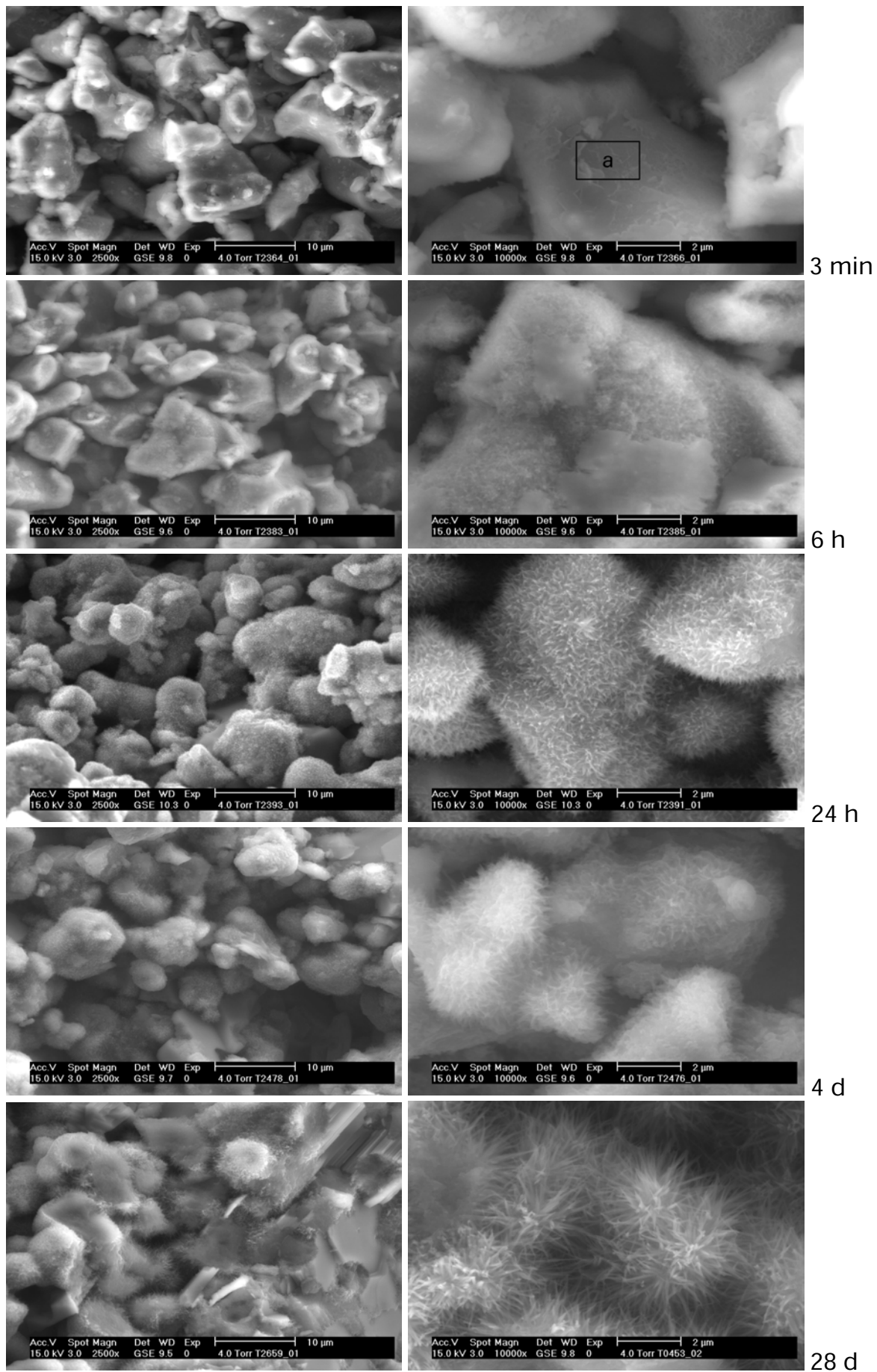


Bild B.15:  $C_3S-1$ ; w/Feststoff = 0,50; ESEM, EDX

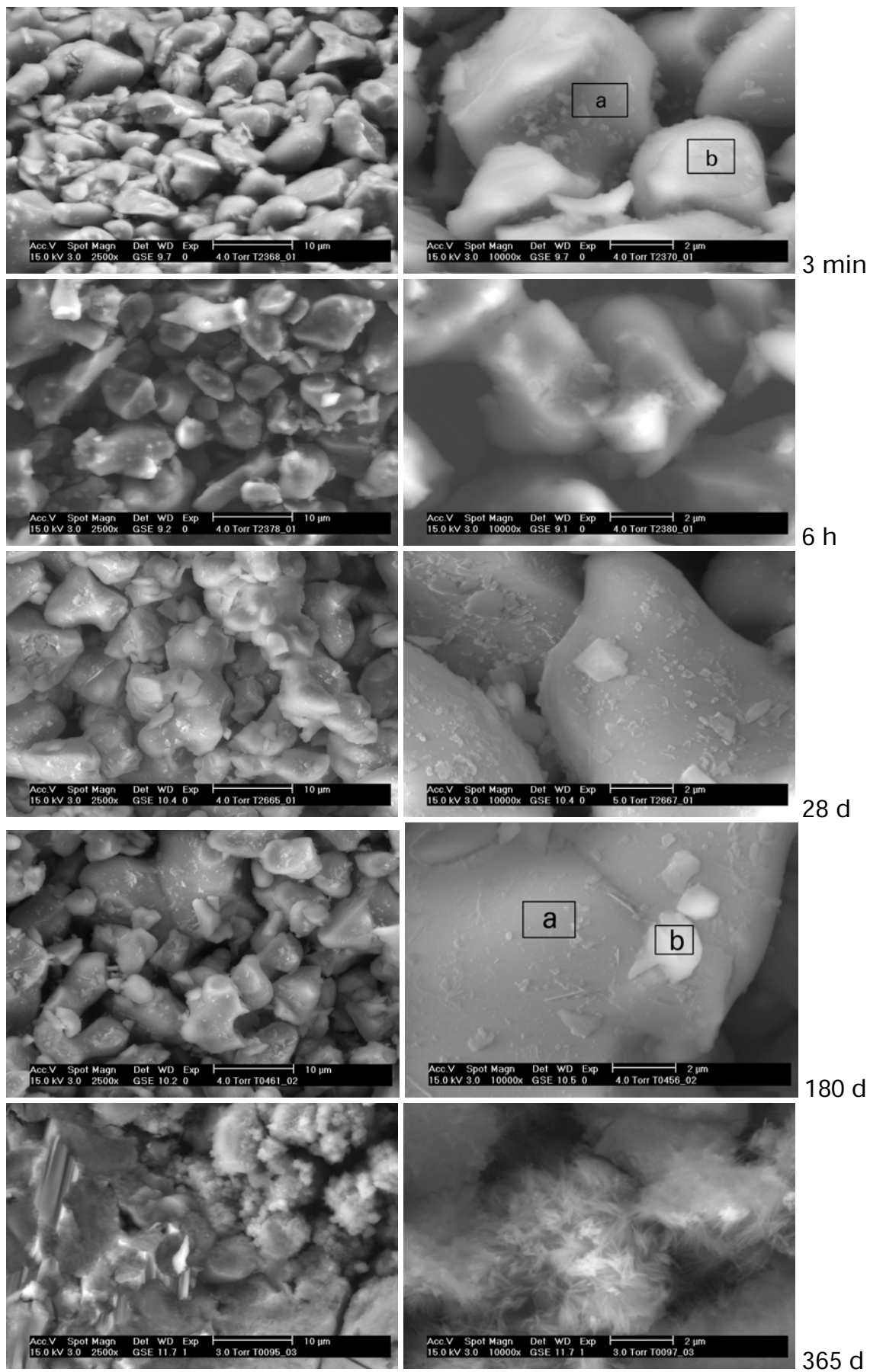


Bild B.16:  $C_3S-2$ ; w/Feststoff = 0,50; ESEM, EDX

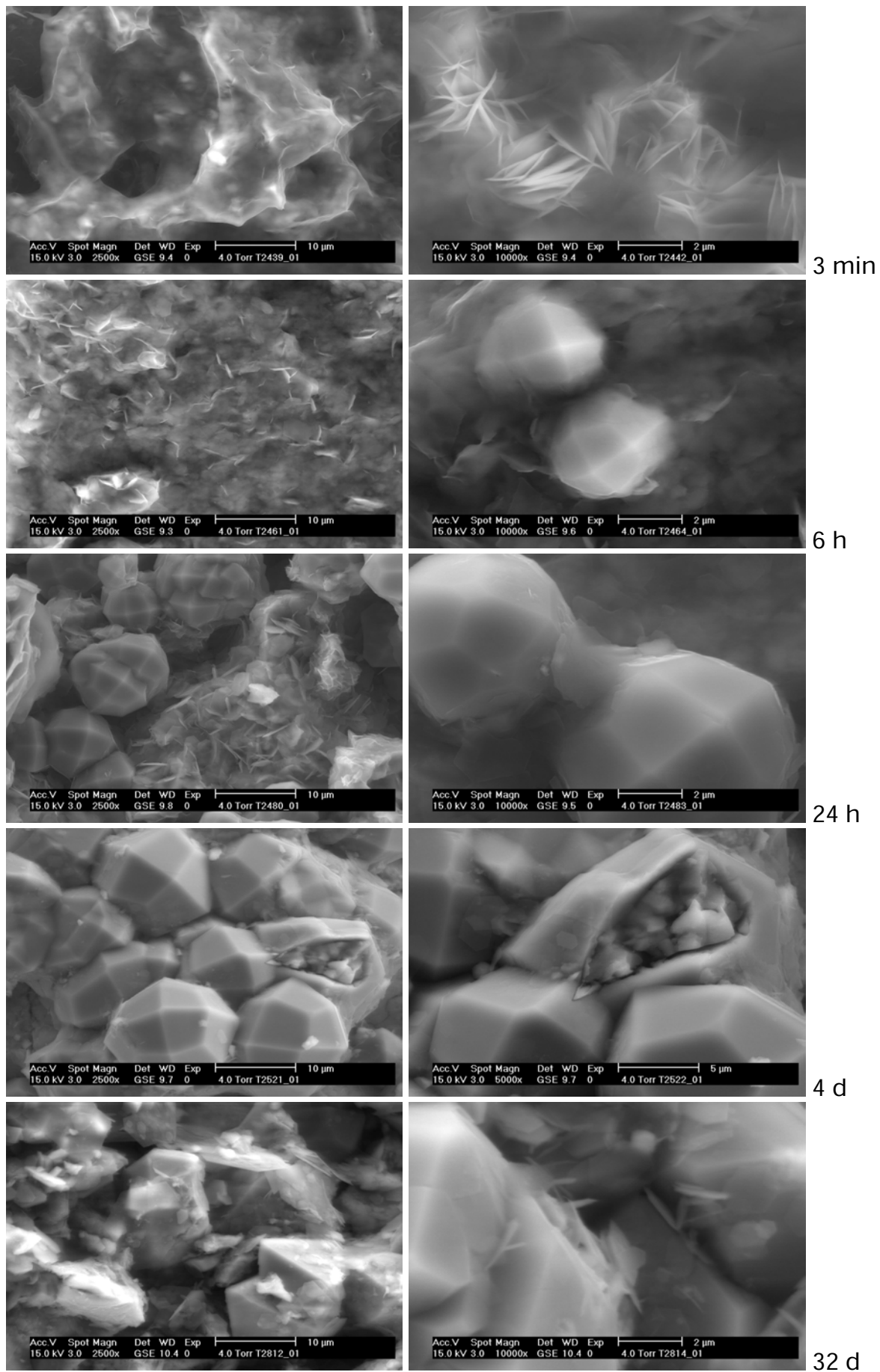


Bild B.17:  $C_4AF-1$ ;  $w/\text{Feststoff} = 1,0$ ; ESEM

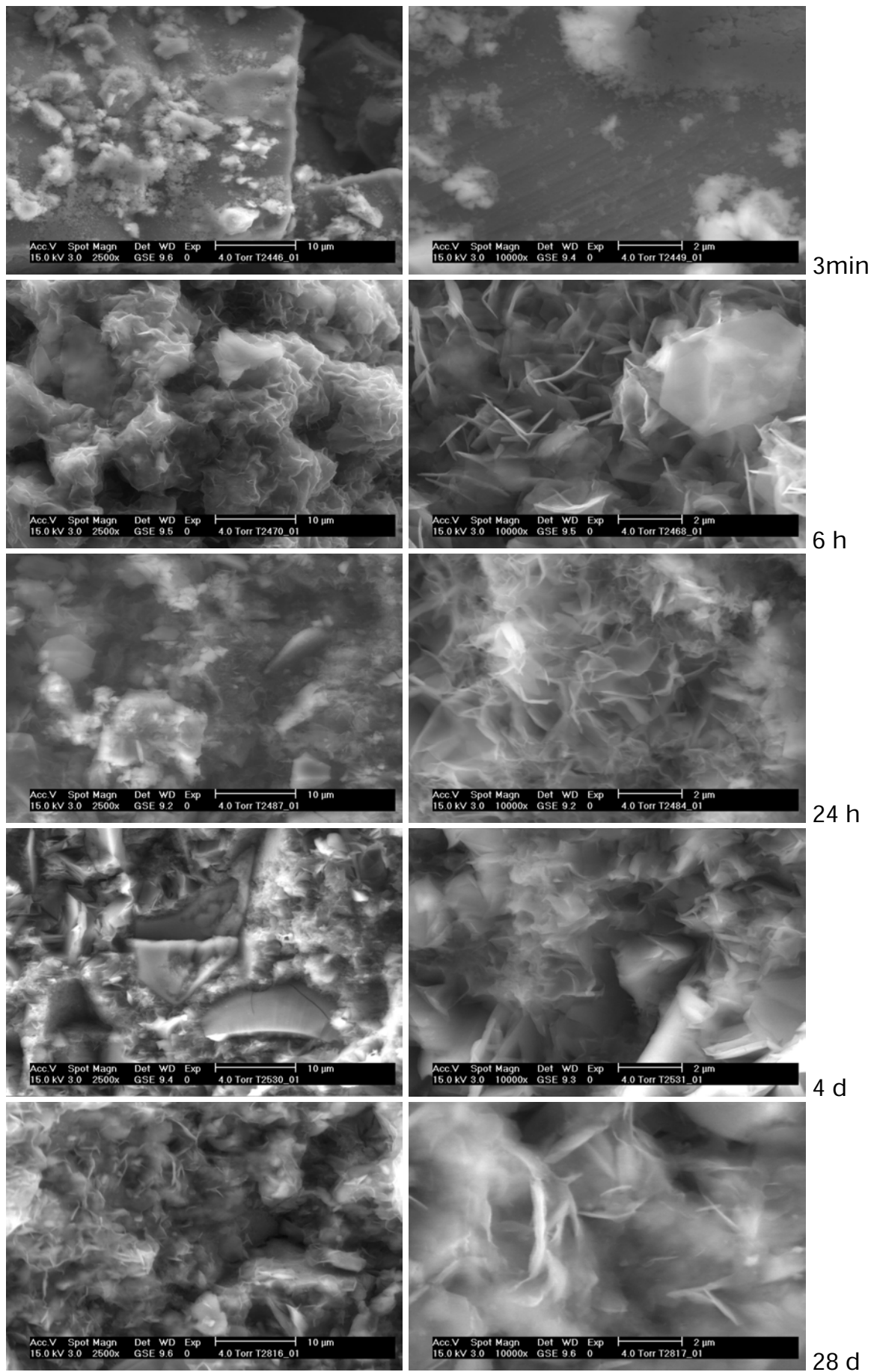
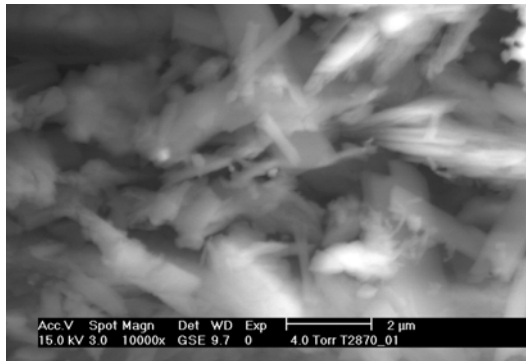
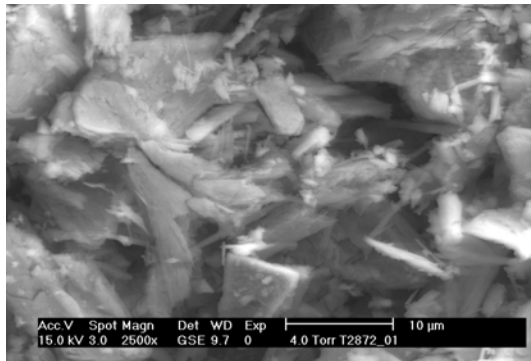
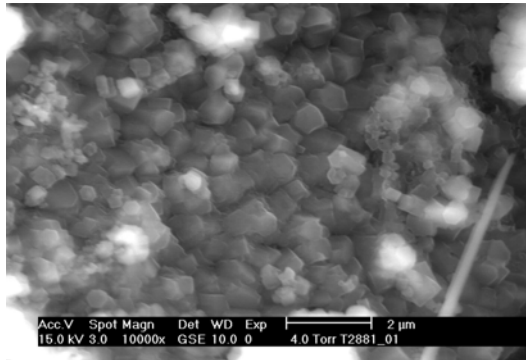
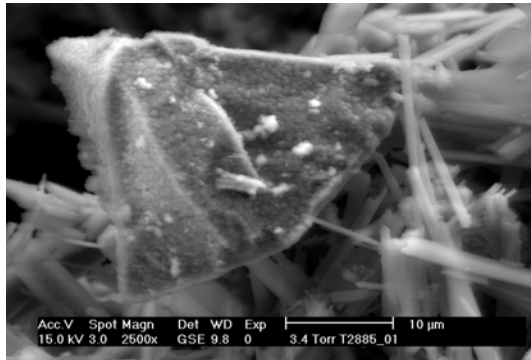


Bild B.18:  $C_4AF-2$ ; w/Feststoff = 1,0; ESEM

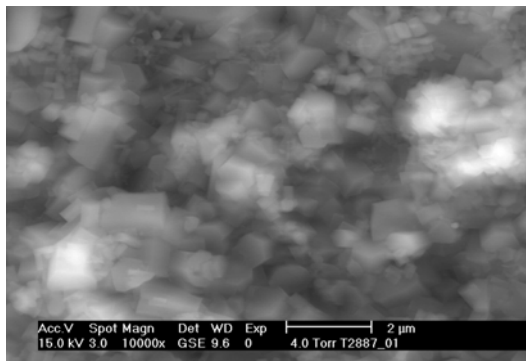
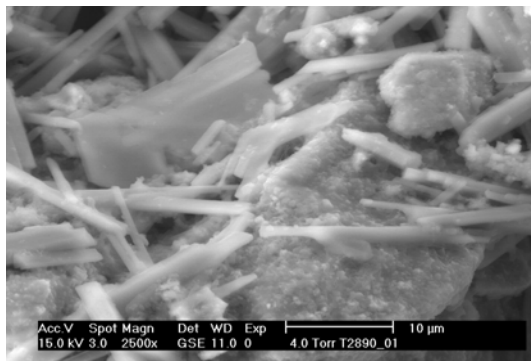




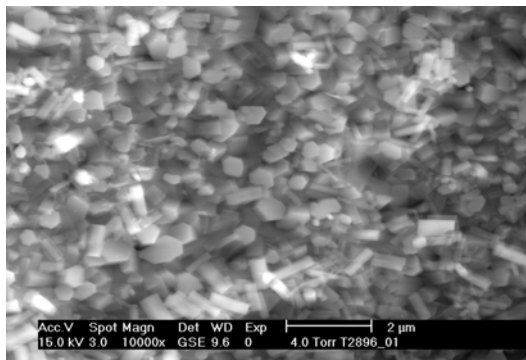
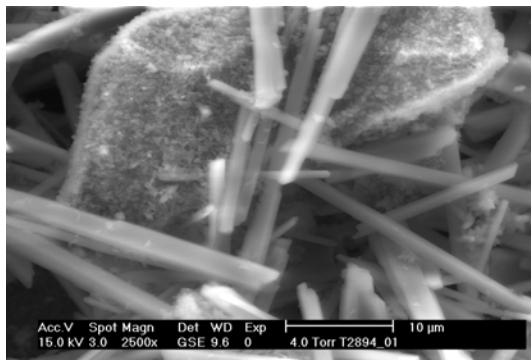
3 min



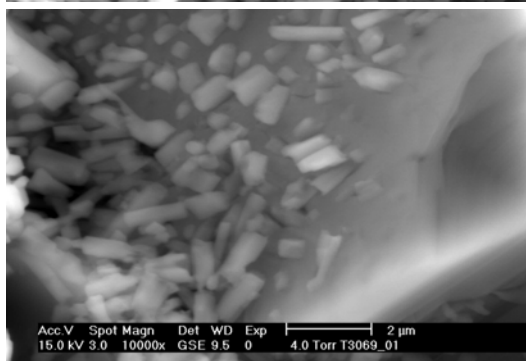
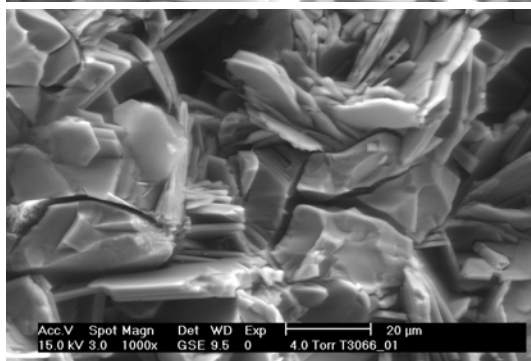
6 h



24 h

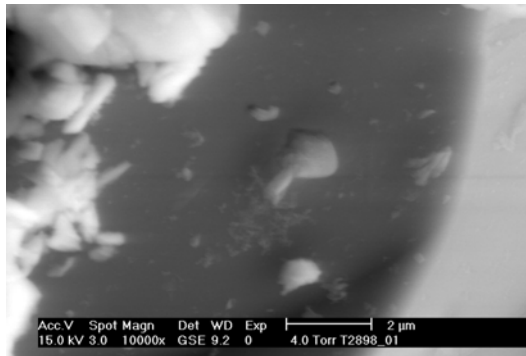
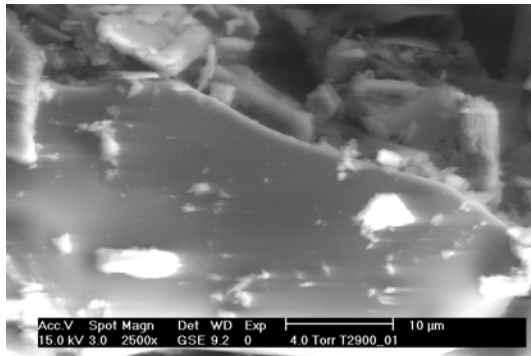


4 d

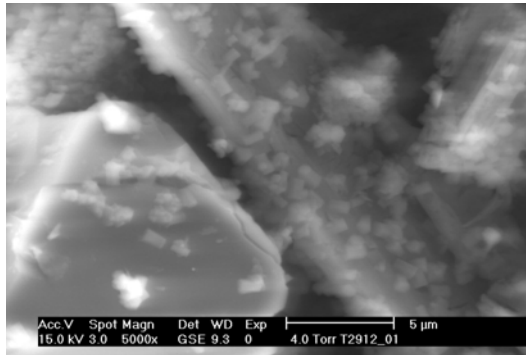
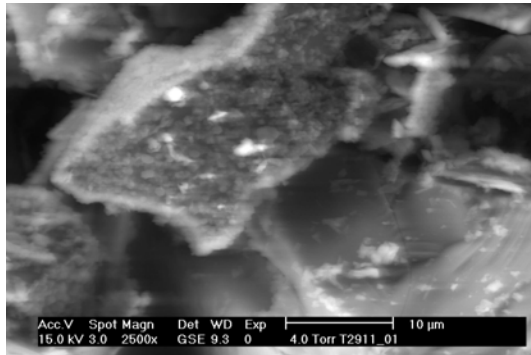


28 d

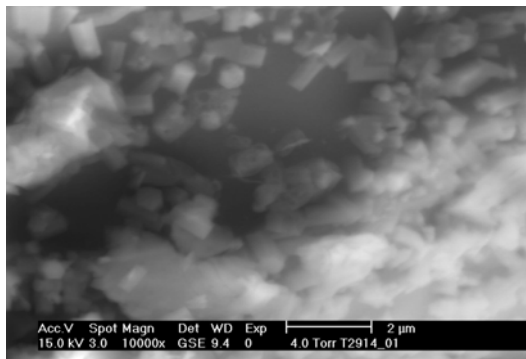
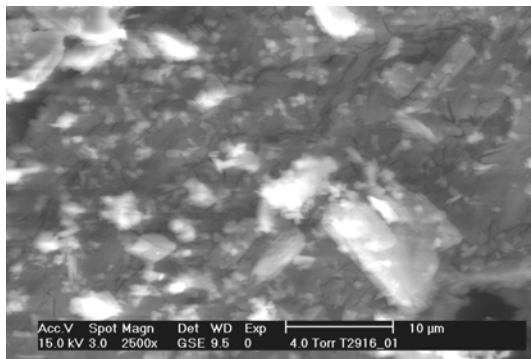
Bild B.19:  $C_4AF-SO_3-1$ ; w/Feststoff = 1,0; ESEM



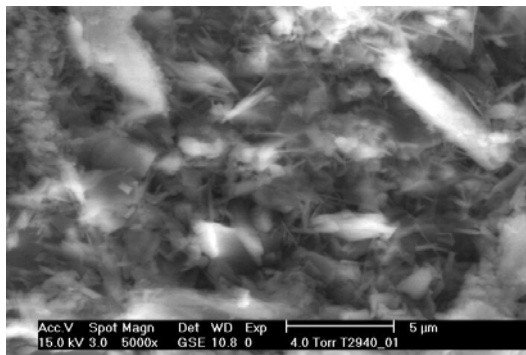
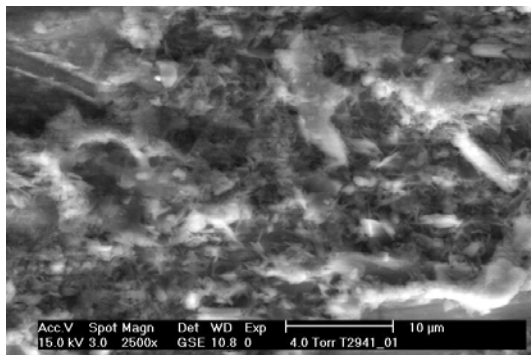
3 min



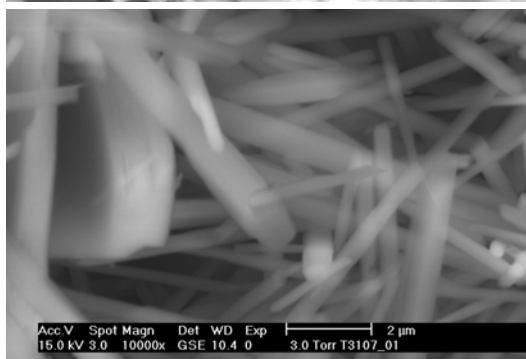
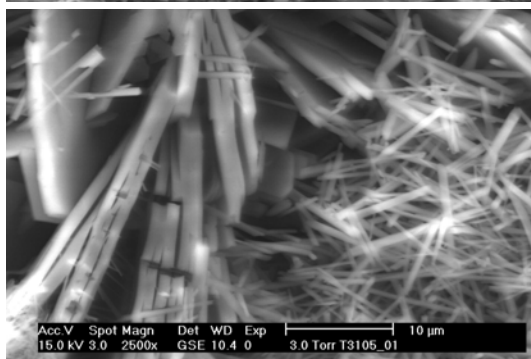
6 h



24 h



4 d



28 d

Bild B.20:  $C_4AF-SO_3-2$ ; w/Feststoff = 1,0; ESEM  
- 145 -

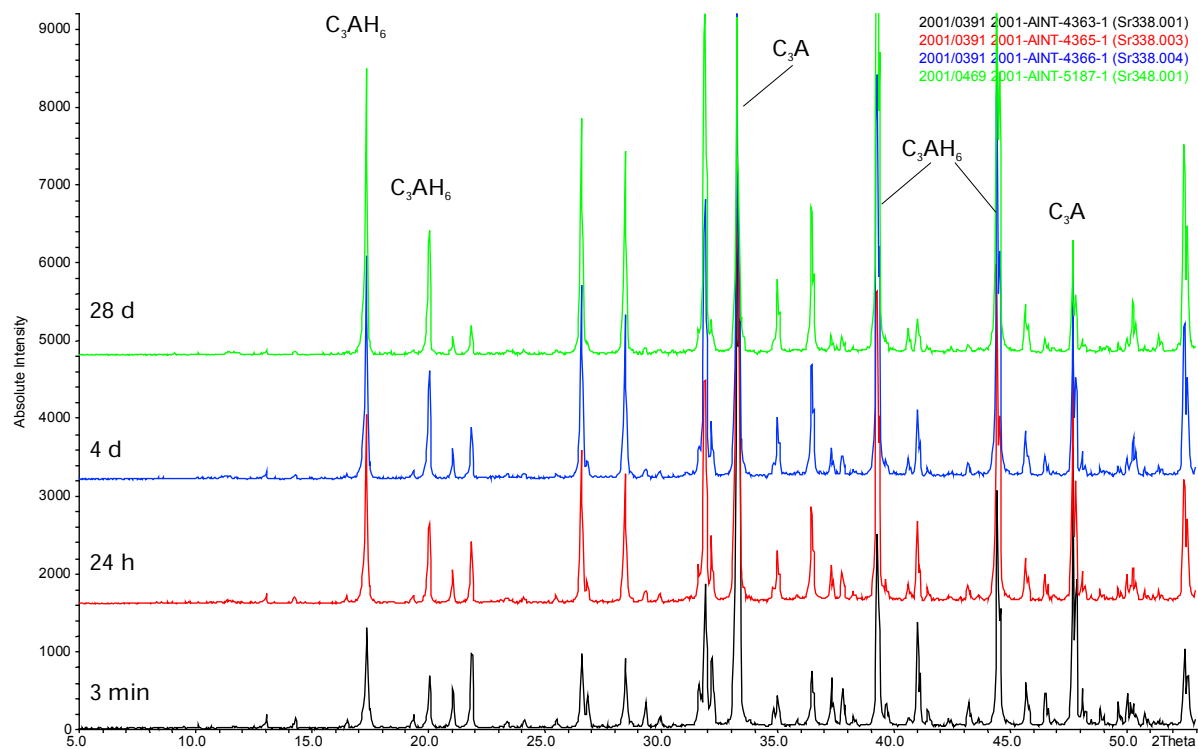


Bild B.21: Röntgendiffraktogramme von Probe C<sub>3</sub>A-1 nach einer Hydratationszeit von 3 min, 24 h, 4 d, 28 d

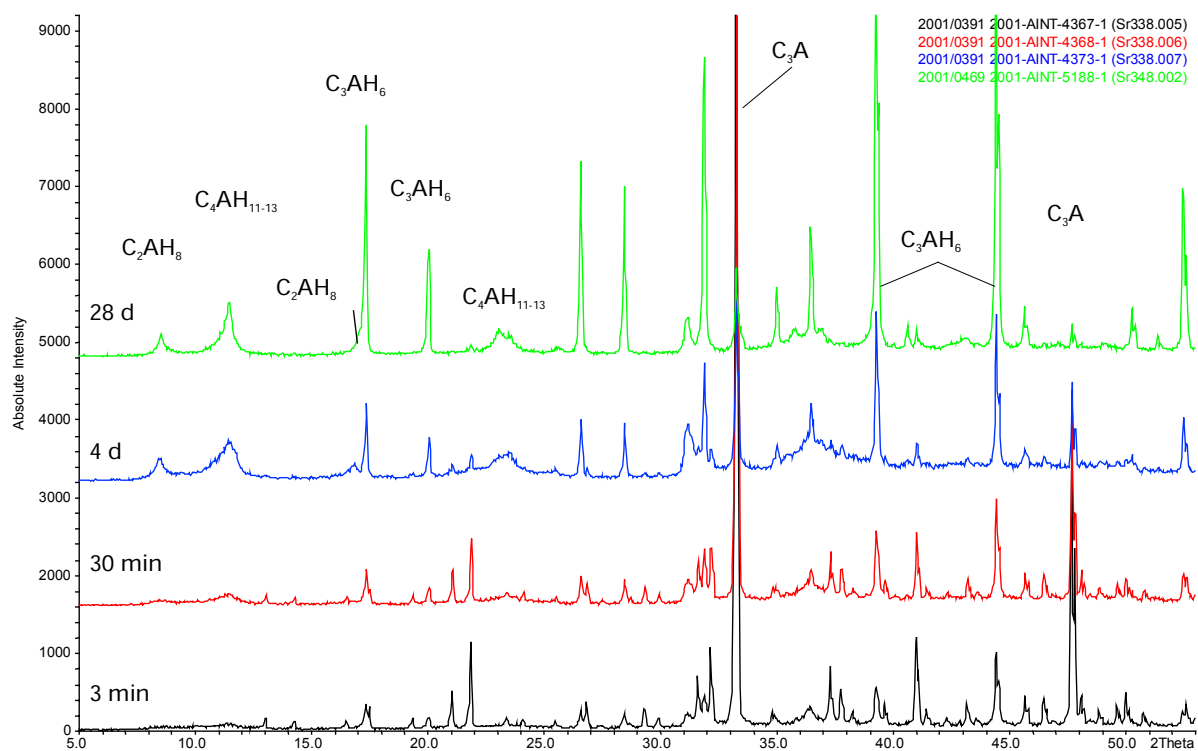


Bild B.22: Röntgendiffraktogramme von Probe C<sub>3</sub>A-2 nach einer Hydratationszeit von 3 min, 30 min, 4 d, 28 d



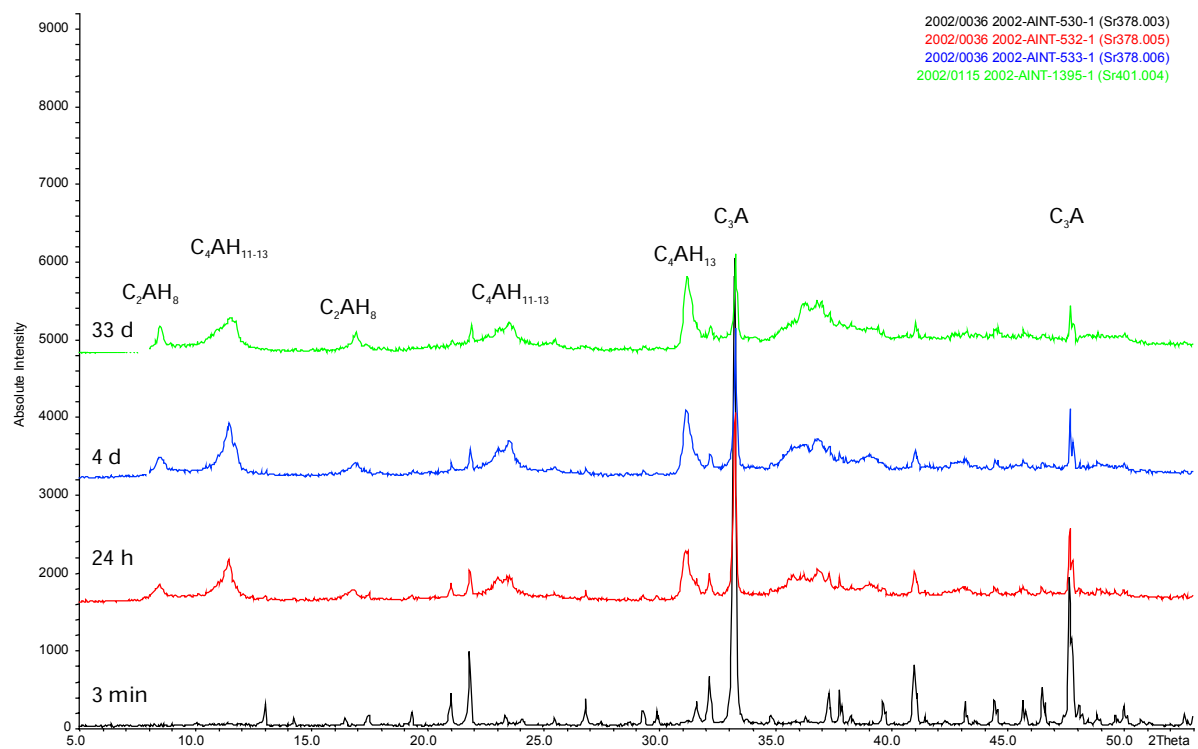


Bild B.23: Röntgendiffraktogramme von Probe  $C_3A$ -3 nach einer Hydratationszeit von 3 min, 24 h, 4 d, 33 d

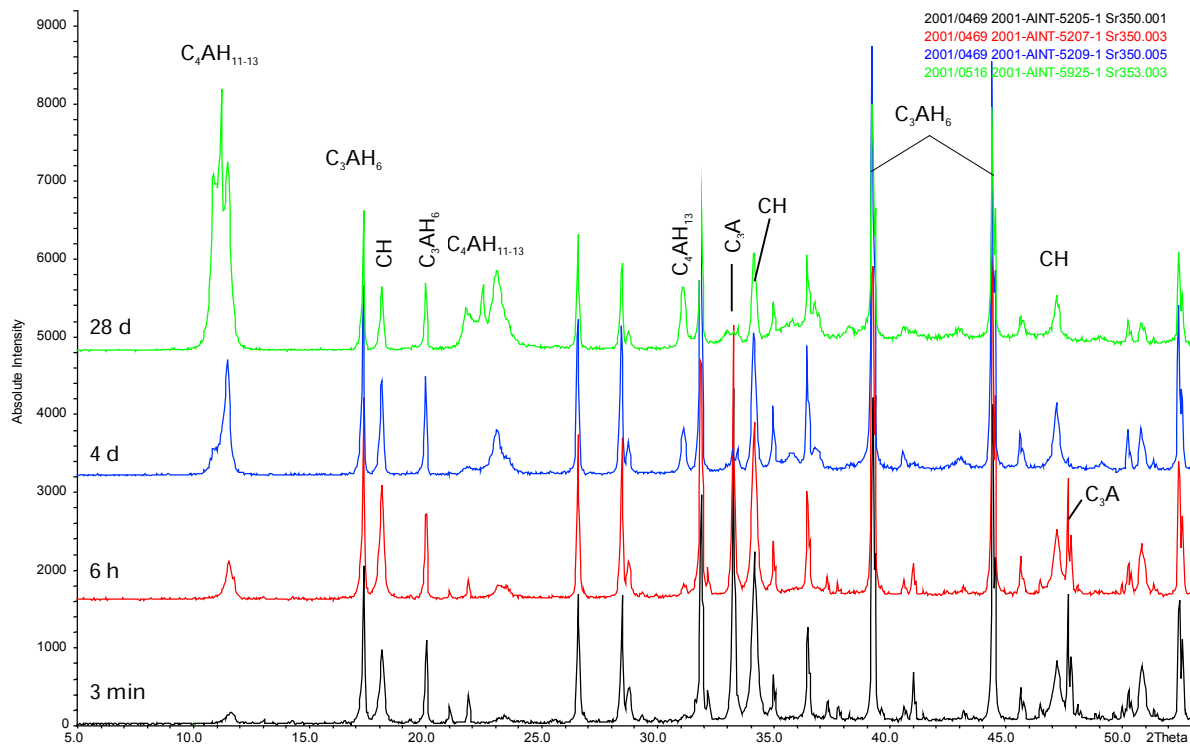


Bild B.24: Röntgendiffraktogramme von Probe  $C_3A-Ca(OH)_2-1$  nach einer Hydratationszeit von 3 min, 6 h, 4 d, 28 d

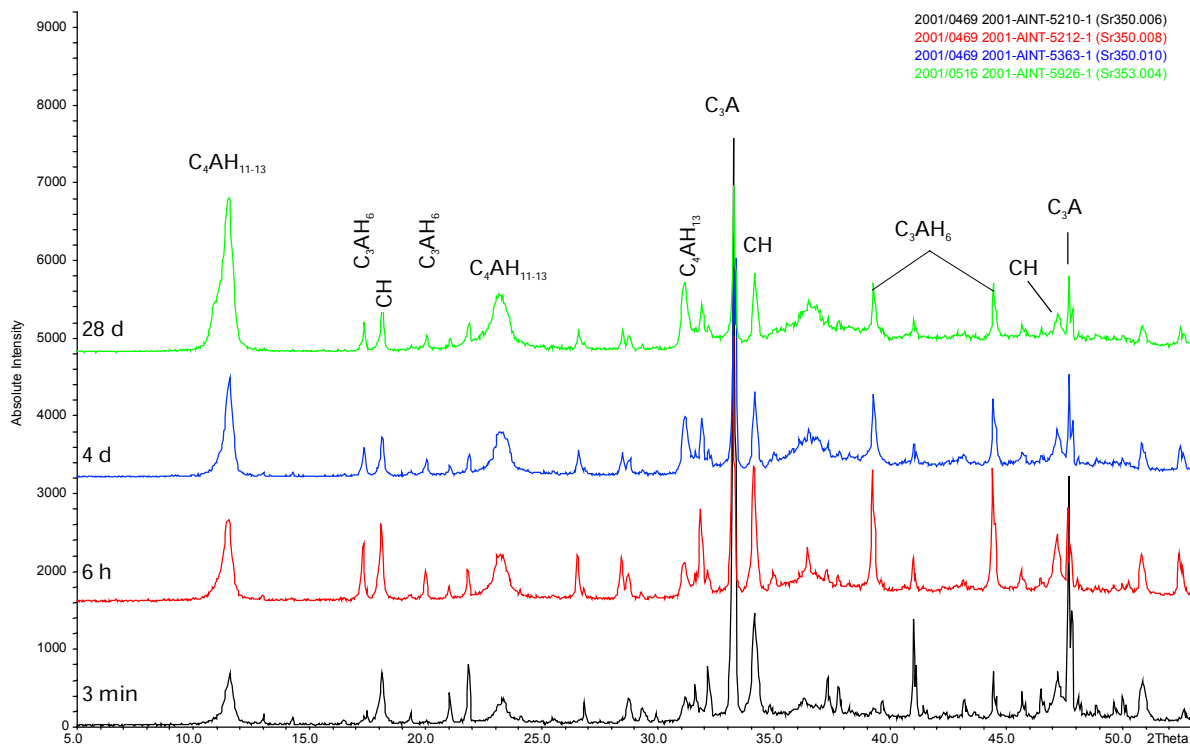


Bild B.25: Röntgendiffraktogramme von Probe  $C_3A-Ca(OH)_2-2$  nach einer Hydratationszeit von 3 min, 6 h, 4 d, 28 d

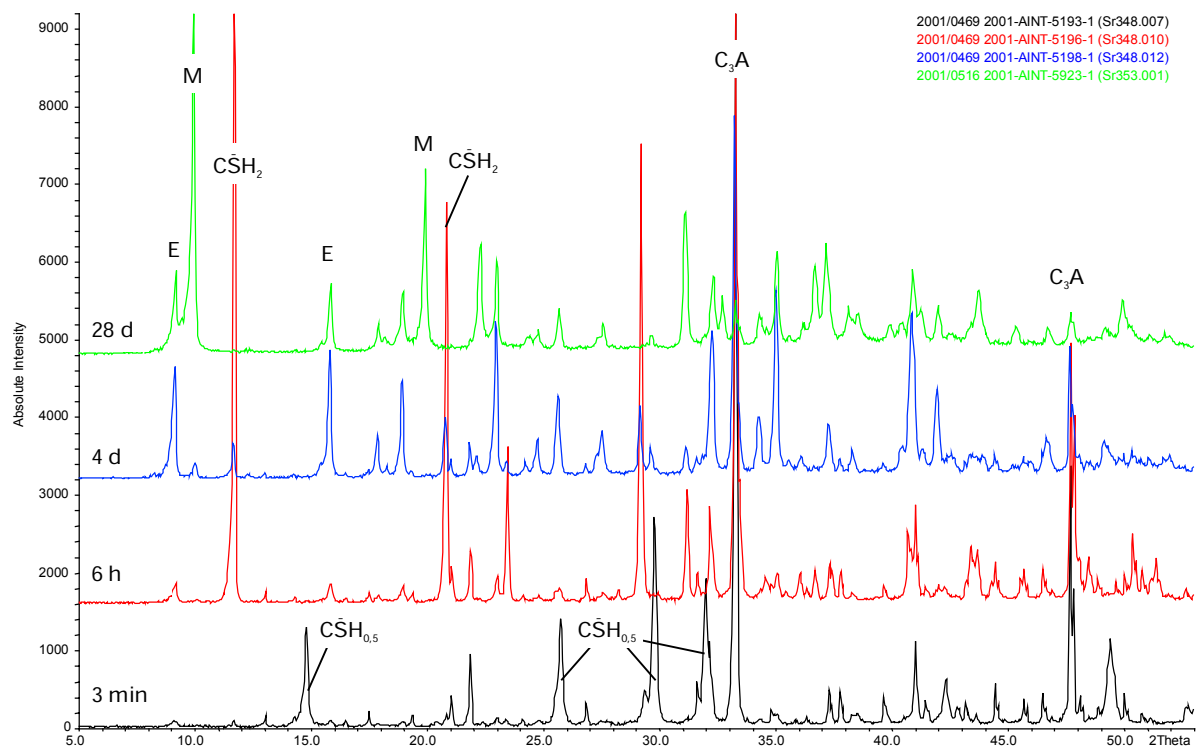


Bild B.26: Röntgendiffraktogramme von Probe  $C_3A-SO_3-1$  nach einer Hydrationszeit von 3 min, 6 h, 4 d, 28 d

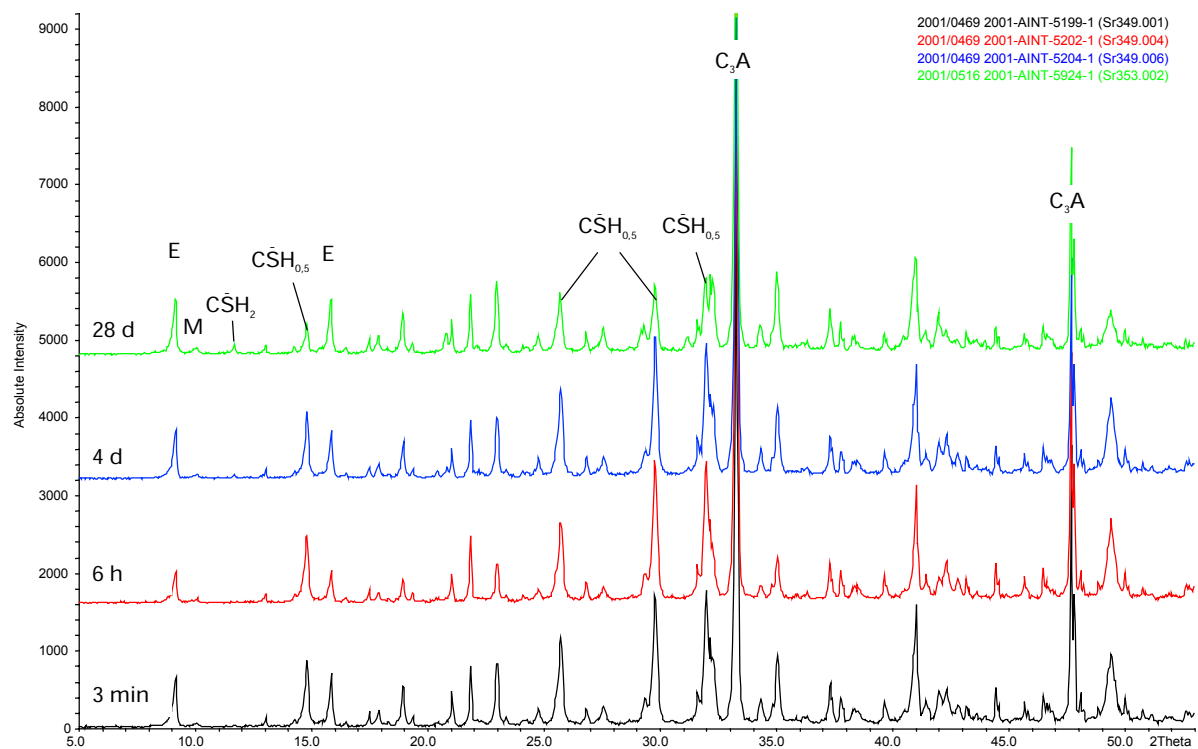


Bild B.27: Röntgendiffraktogramme von Probe  $C_3A-SO_3-2$  nach einer Hydrationszeit von 3 min, 6 h, 4 d, 28 d

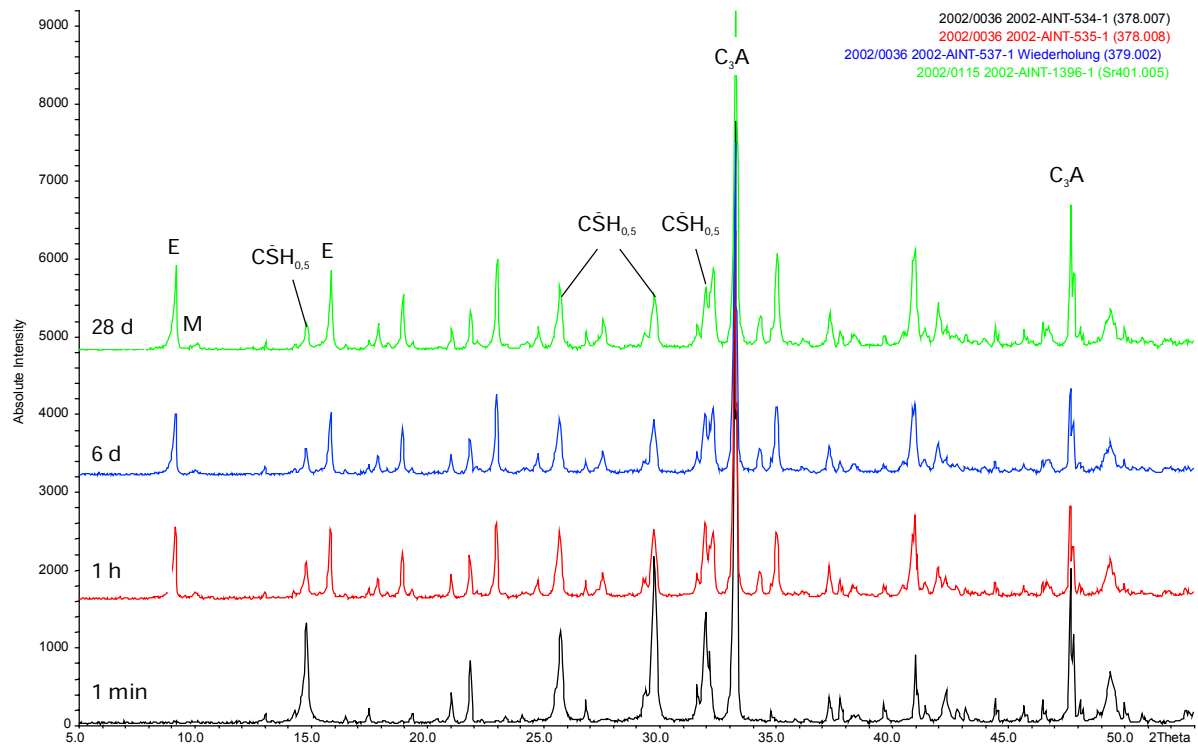


Bild B.28: Röntgendiffraktogramme von Probe  $\text{C}_3\text{A-SO}_3\text{-3}$  nach einer Hydrationszeit von 1 min, 1 h, 6 d, 28 d

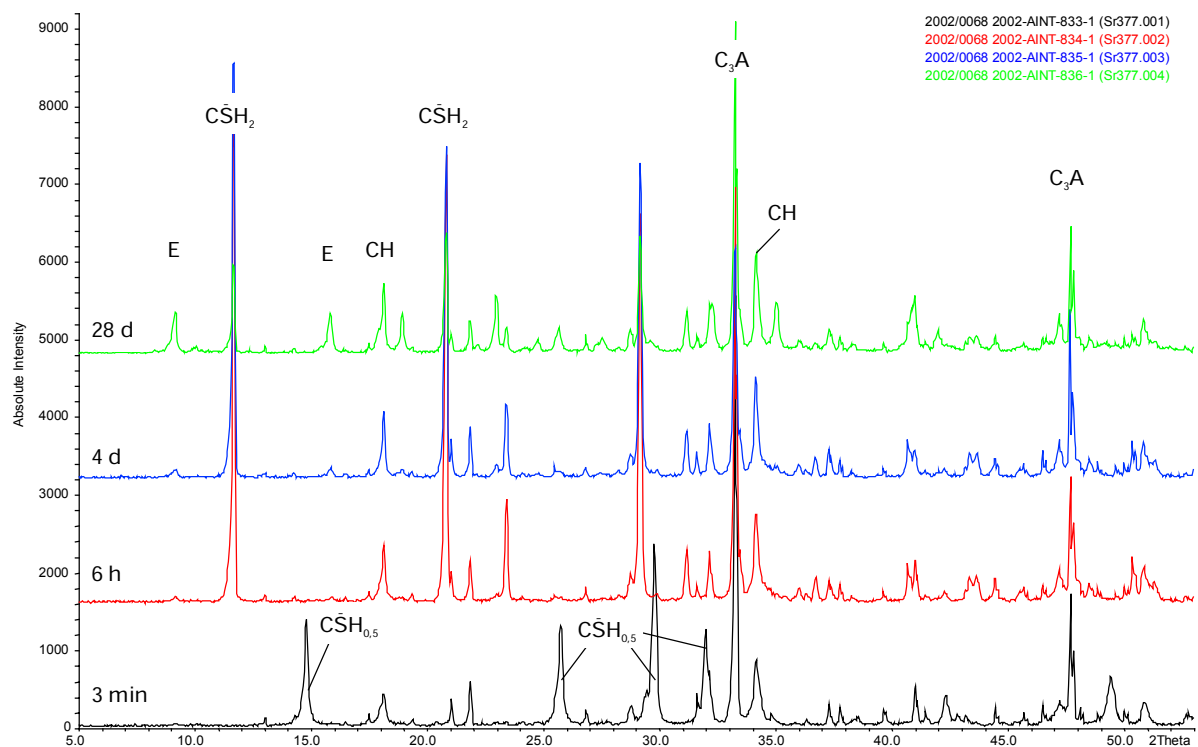


Bild B.29: Röntgendiffraktogramme von Probe  $C_3A-SO_3-Ca(OH)_2-1$  nach einer Hydratationszeit von 3 min, 6 h, 4 d, 28 d

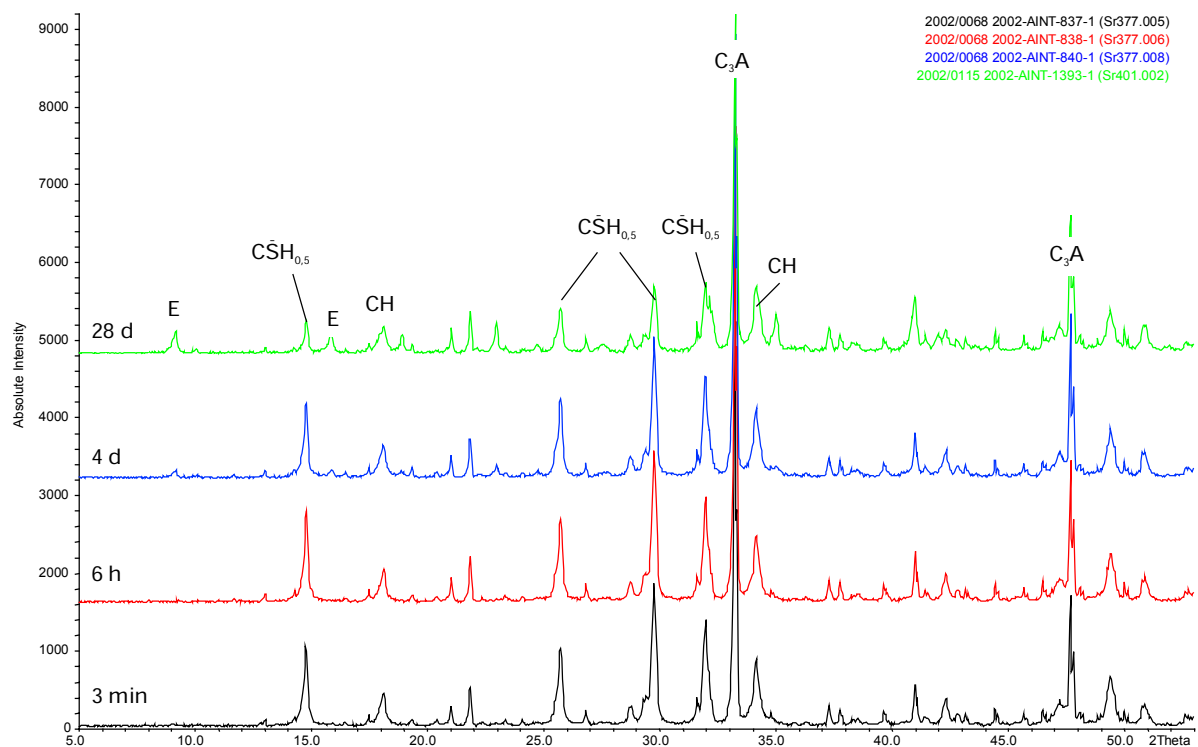


Bild B.30: Röntgendiffraktogramme von Probe  $C_3A-SO_3-Ca(OH)_2-2$  nach einer Hydratationszeit von 3 min, 6 h, 4 d, 28 d

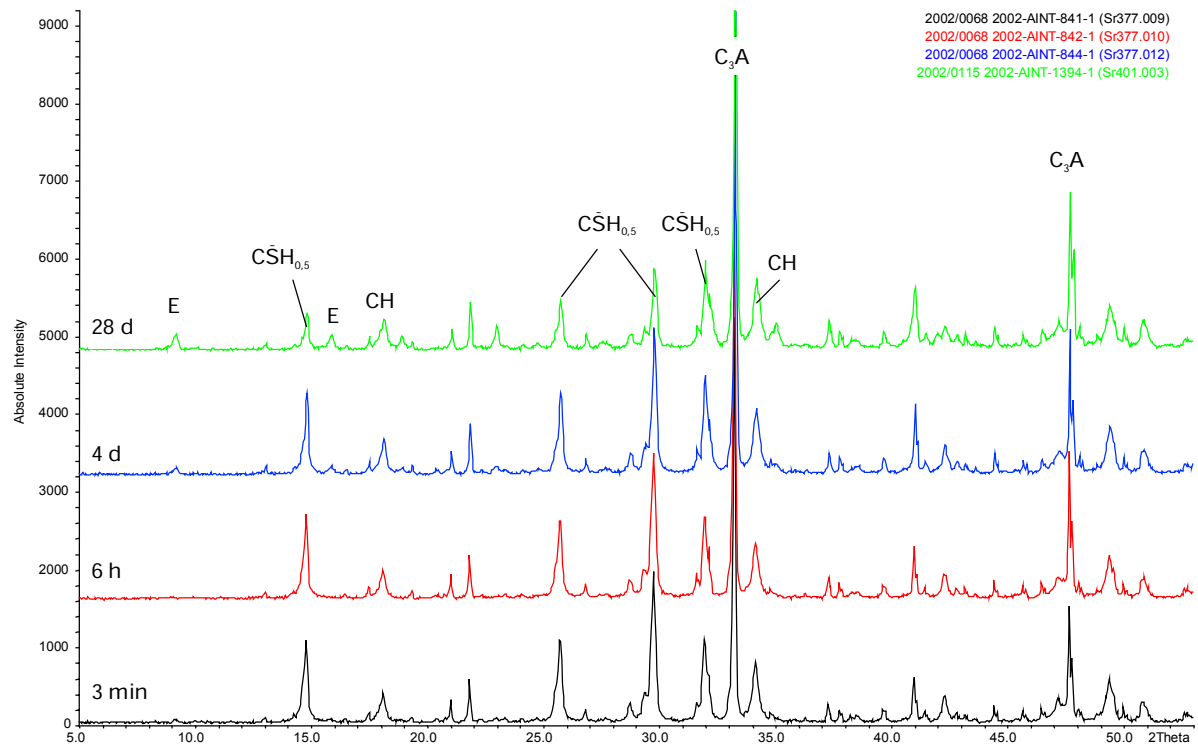


Bild B.31: Röntgendiffraktogramme von Probe  $\text{C}_3\text{A-SO}_3\text{-Ca(OH)}_2\text{-3}$  nach einer Hydratationszeit von 3 min, 6 h, 4 d, 28 d

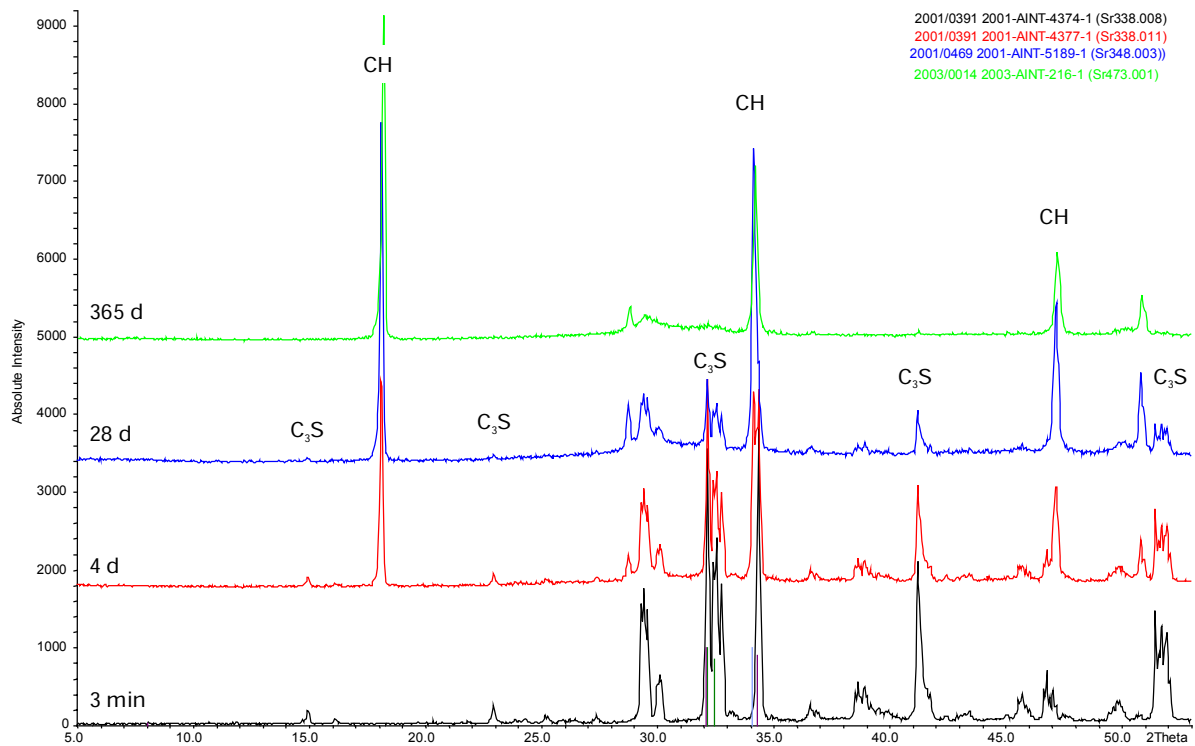


Bild B.32: Röntgendiffraktogramme von Probe C<sub>3</sub>S-1 nach einer Hydratationszeit von 3 min, 4 d, 28 d, 365 d

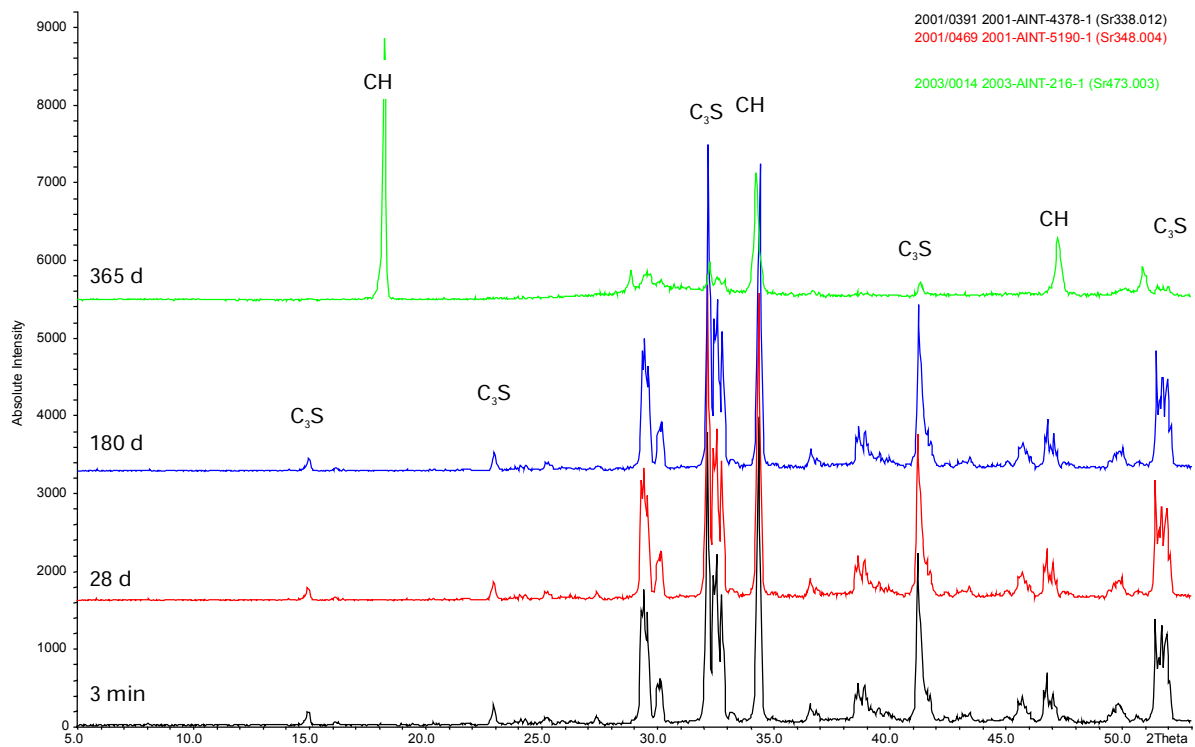


Bild B.33: Röntgendiffraktogramme von Probe C<sub>3</sub>S-2 nach einer Hydratationszeit von 3 min, 28 d, 180 d, 365 d

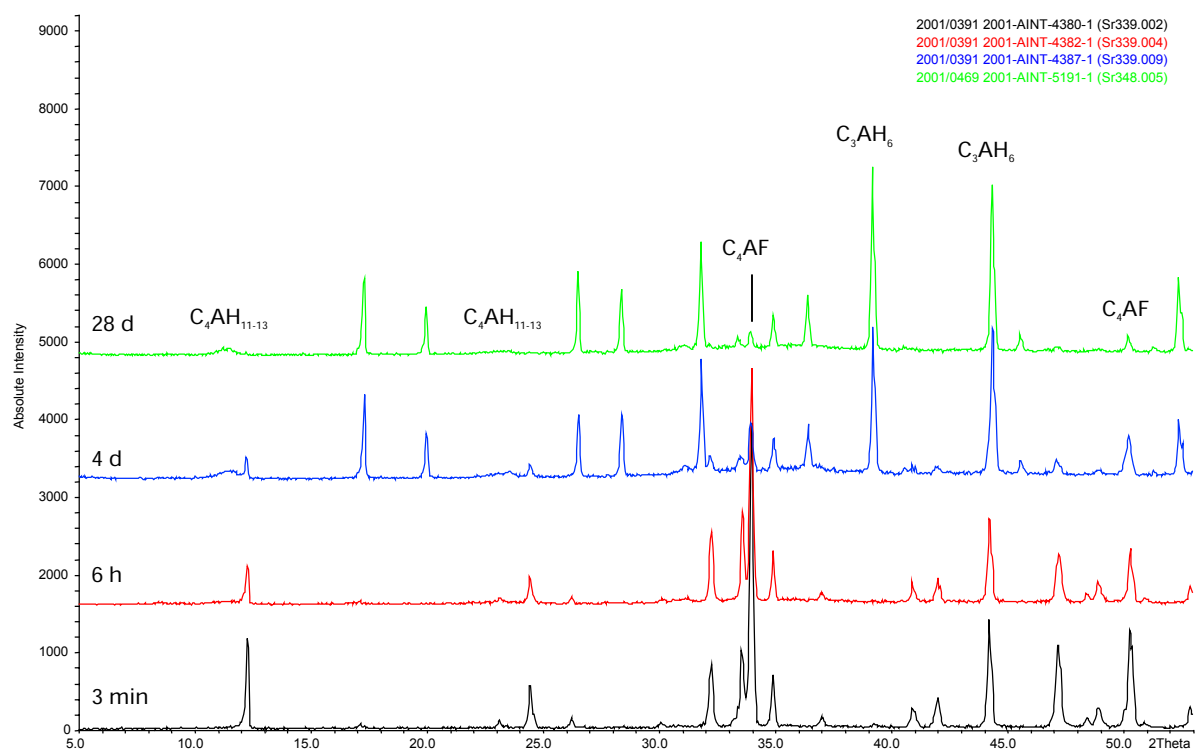


Bild B.34: Röntgendiffraktogramme von Probe  $C_4AF-1$  nach einer Hydratationszeit von 3 min, 6 h, 4 d, 28 d

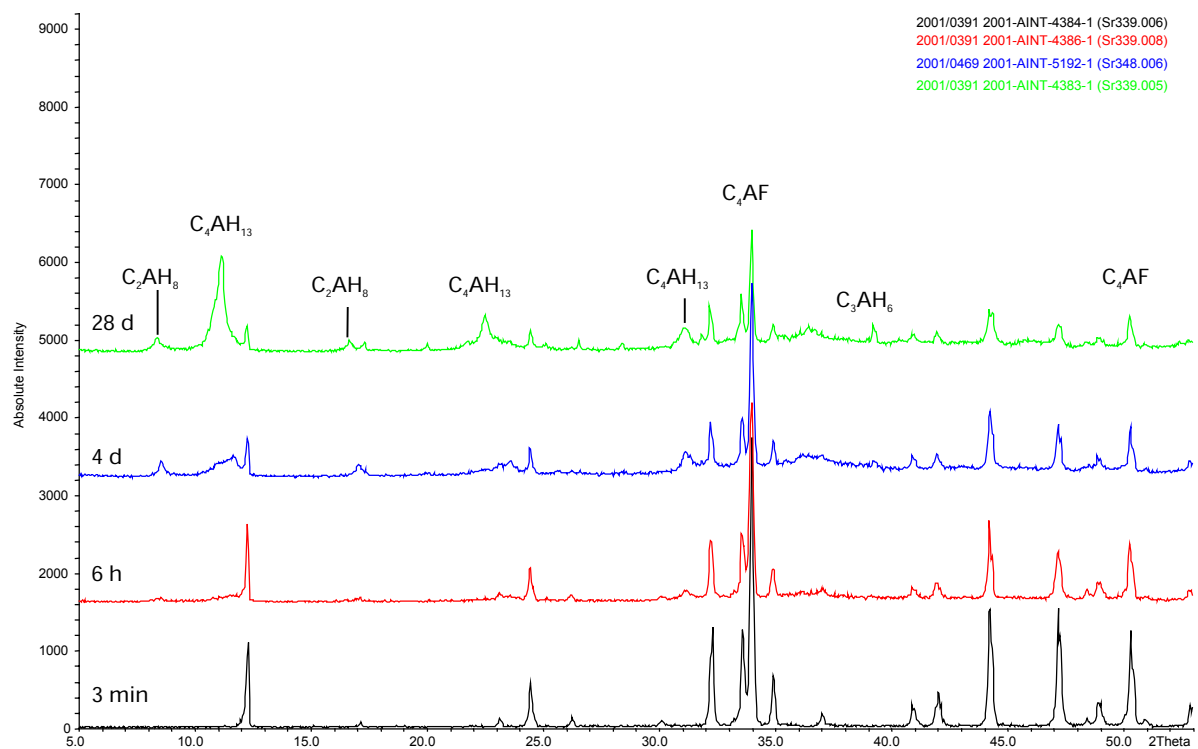


Bild B.35: Röntgendiffraktogramme von Probe  $C_4AF-2$  nach einer Hydratationszeit von 3 min, 6 h, 4 d, 28 d



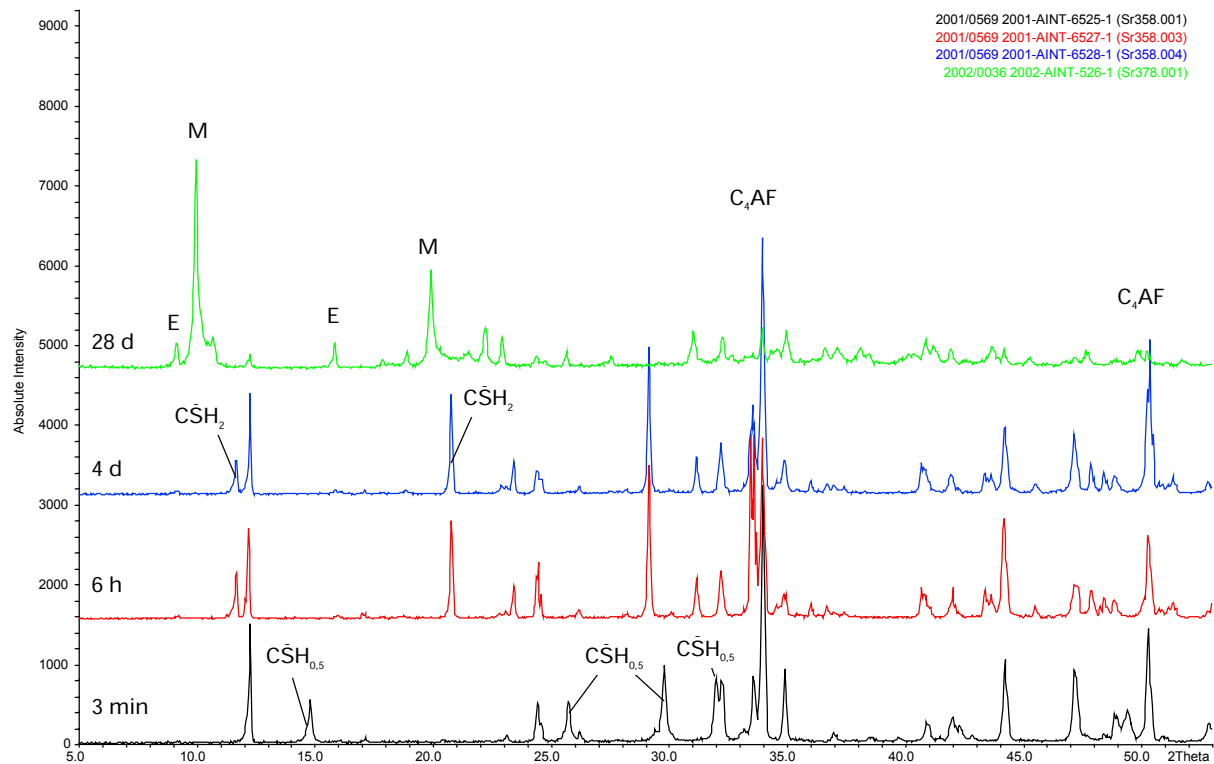


Bild B.36: Röntgendiffraktogramme von Probe  $C_4AF-SO_3-1$  nach einer Hydrationszeit von 3 min, 6 h, 4 d, 28 d

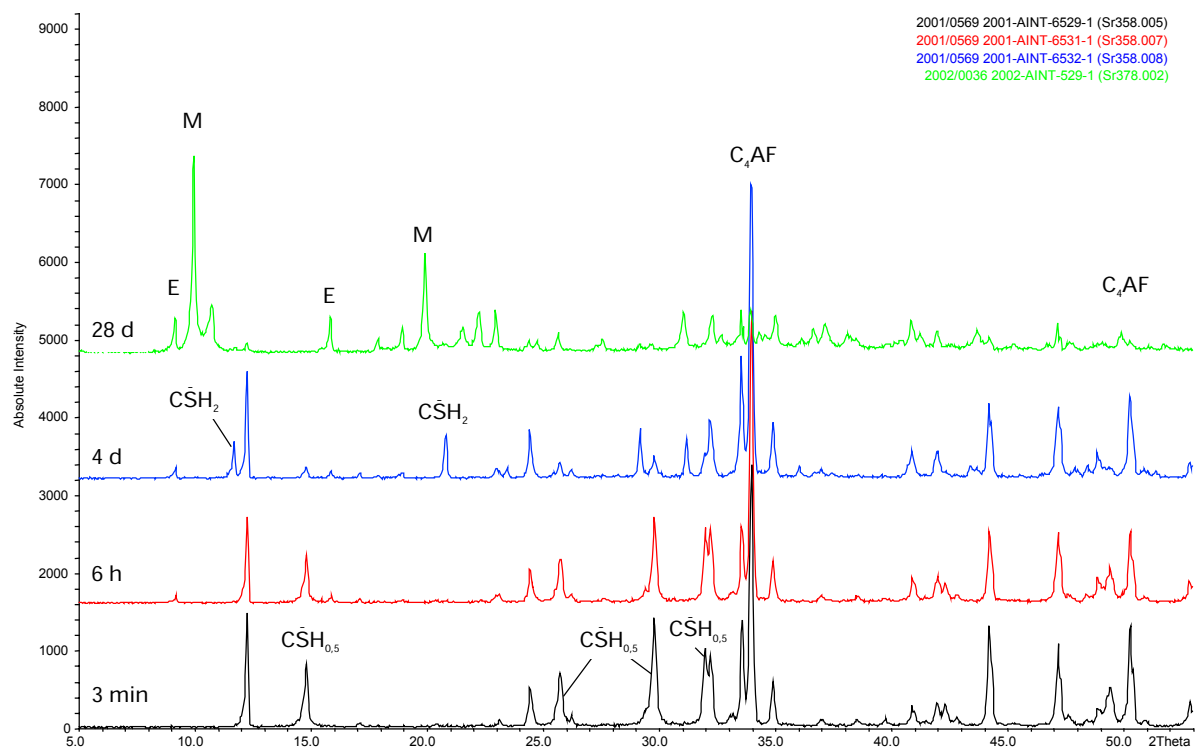


Bild B.37: Röntgendiffraktogramme von Probe  $C_4AF-SO_3-2$  nach einer Hydrationszeit von 3 min, 6 h, 4 d, 28 d

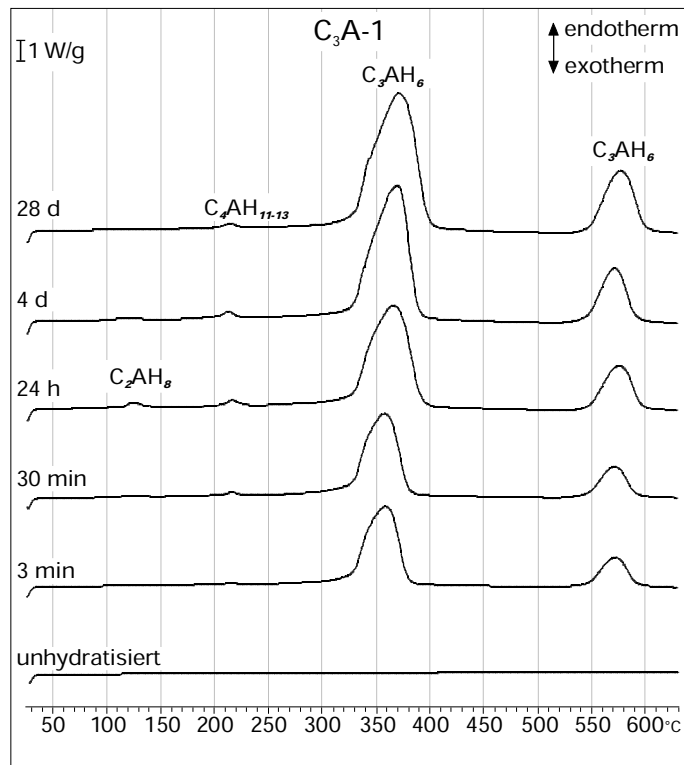


Bild B.38: DSC-Meßkurven von Probe  $C_3A-1$  im unhydratisierten Zustand sowie nach einer Hydratationszeit von 3 min, 30 min, 24 h, 4 d, 28 d

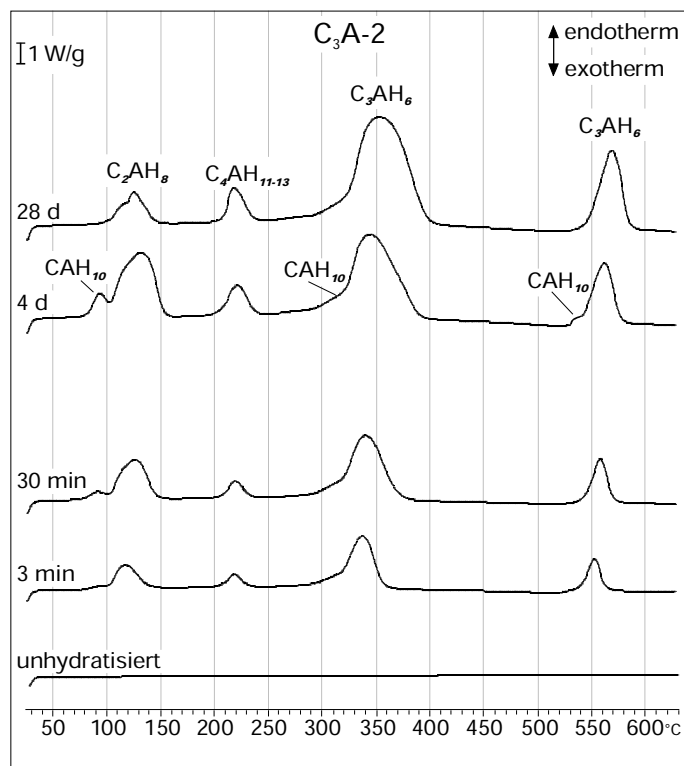


Bild B.39: DSC-Meßkurven von Probe  $C_3A-2$  im unhydratisierten Zustand sowie nach einer Hydratationszeit von 3 min, 30 min, 4 d, 28 d

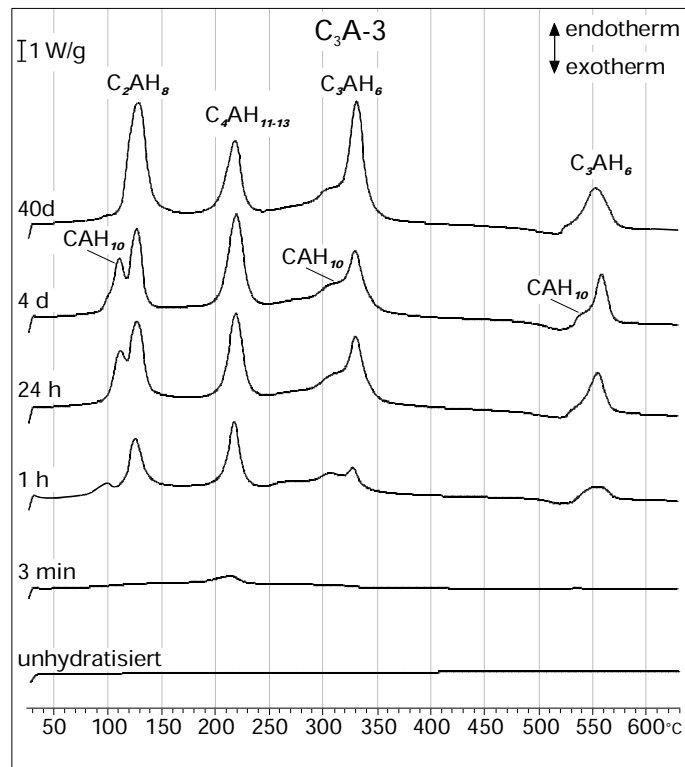


Bild B.40: DSC-Meßkurven von Probe  $C_3A-3$  im unhydratisierten Zustand sowie nach einer Hydratationszeit von 3 min, 1 h, 24 h, 4 d, 40 d

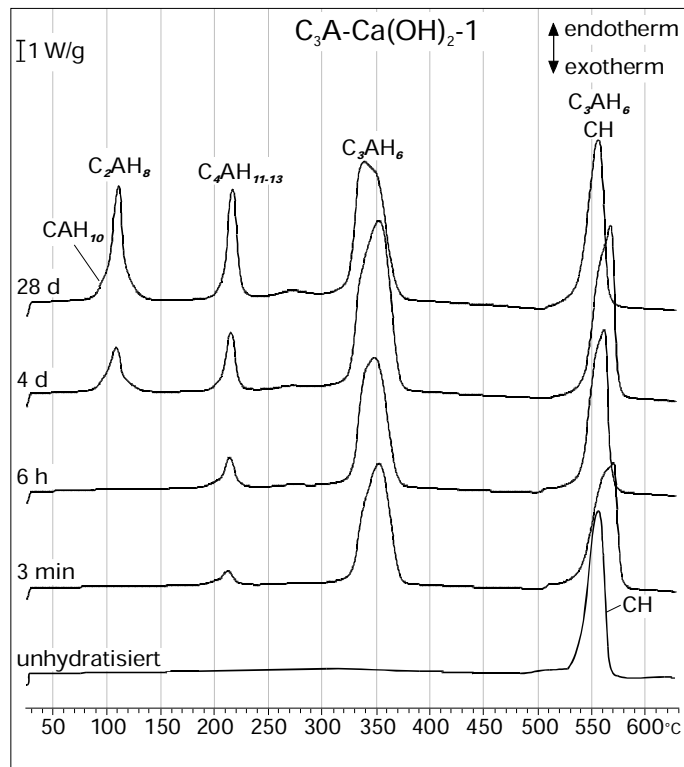


Bild B.41: DSC-Meßkurven von Probe  $C_3A-Ca(OH)_2-1$  im unhydratisierten Zustand sowie nach einer Hydratationszeit von 3 min, 6 h, 4 d, 28 d

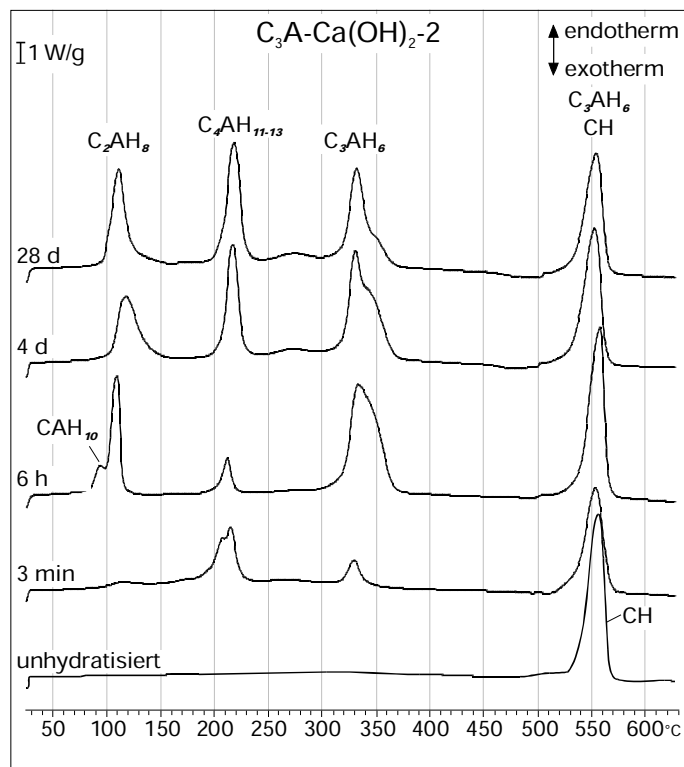


Bild B.42: DSC-Meßkurven von Probe  $C_3A-Ca(OH)_2-2$  im unhydratisierten Zustand sowie nach einer Hydratationszeit von 3 min, 6 h, 4 d, 28 d

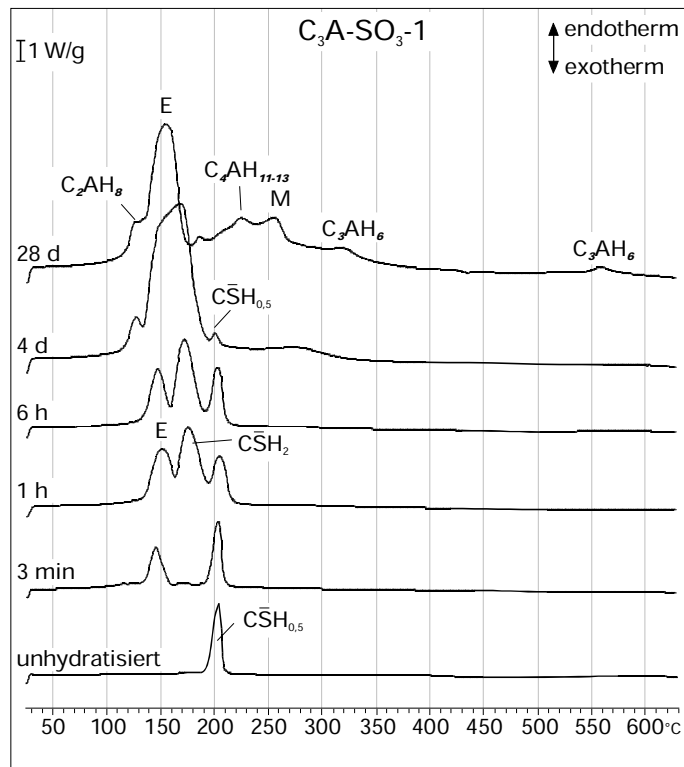


Bild B.43: DSC-Meßkurven von Probe  $C_3A-SO_3-1$  im unhydratisierten Zustand sowie nach einer Hydratationszeit von 3 min, 1 h, 6 h, 4 d, 28 d

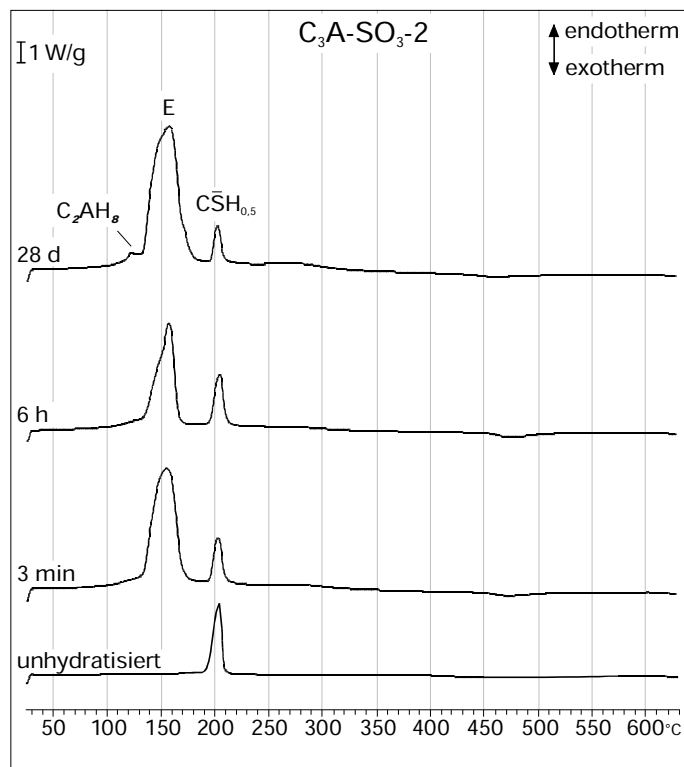


Bild B.44: DSC-Meßkurven von Probe  $C_3A-SO_3-2$  im unhydratisierten Zustand sowie nach einer Hydratationszeit von 3 min, 6 h, 28 d

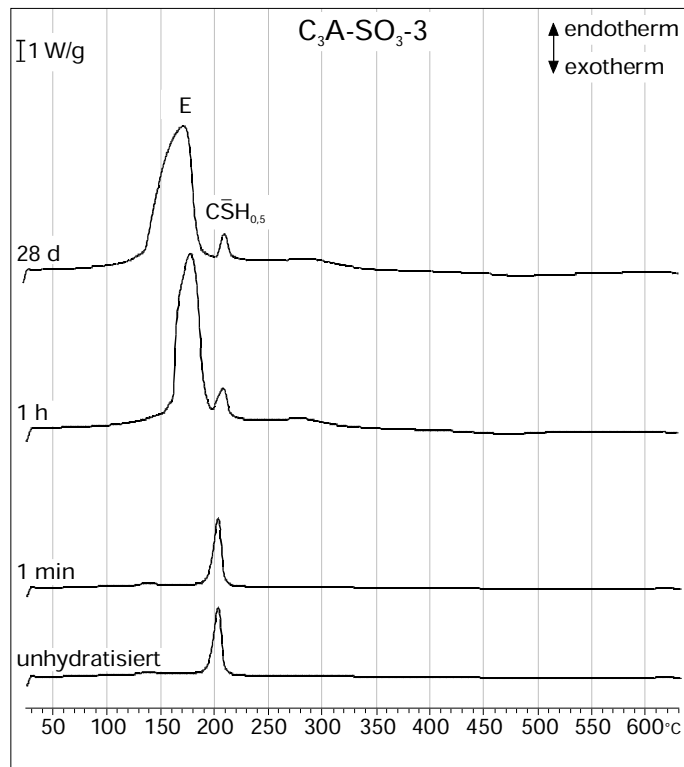


Bild B.45: DSC-Meßkurven von Probe  $C_3A-SO_3-3$  im unhydratisierten Zustand sowie nach einer Hydratationszeit von 1 min, 1 h, 28 d

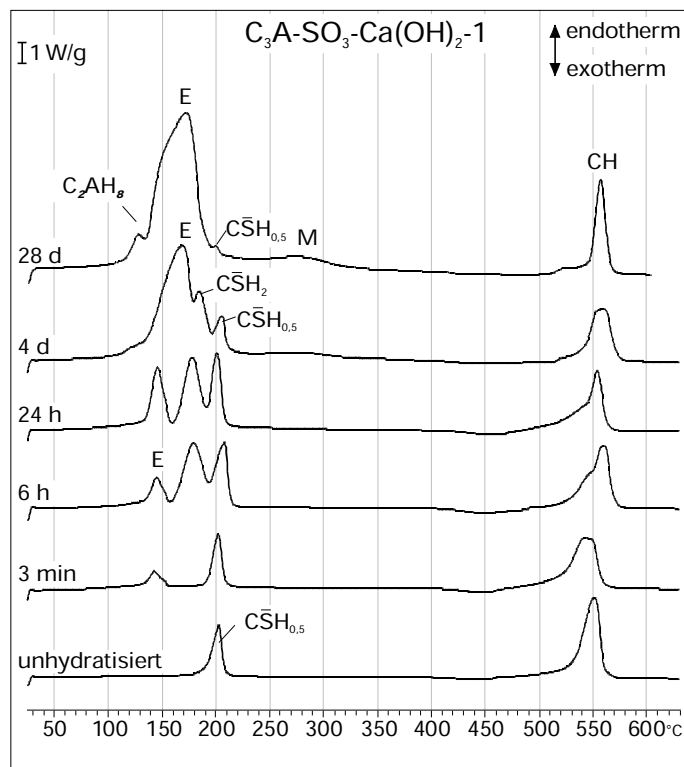


Bild B.46: DSC-Meßkurven von Probe  $C_3A-SO_3-Ca(OH)_2-1$  im unhydratisierten Zustand sowie nach einer Hydratationszeit von 3 min, 6 h, 24 h, 4 d, 28 d

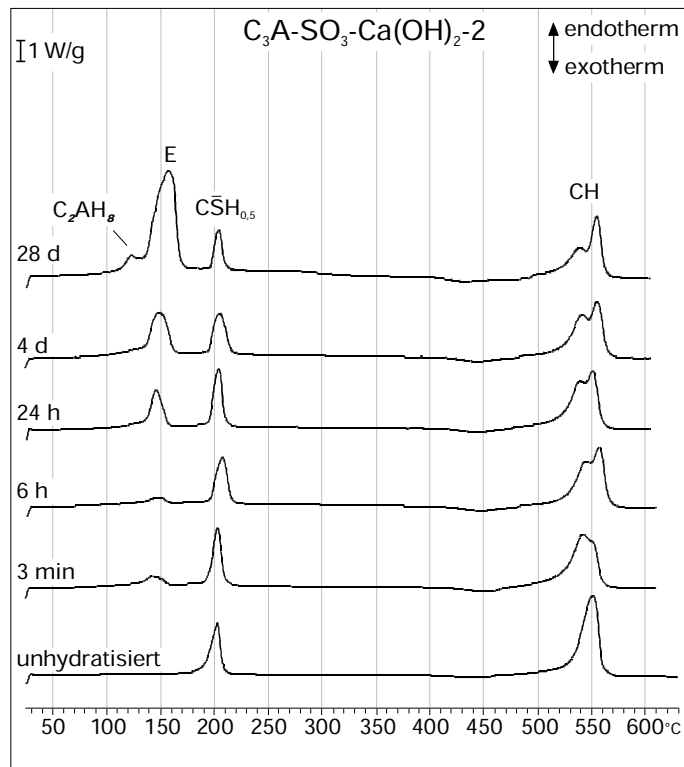


Bild B.47: DSC-Meßkurven von Probe  $C_3A-SO_3-Ca(OH)_2-2$  im unhydratisierten Zustand sowie nach einer Hydratationszeit von 3 min, 6 h, 24 h, 4 d, 28 d

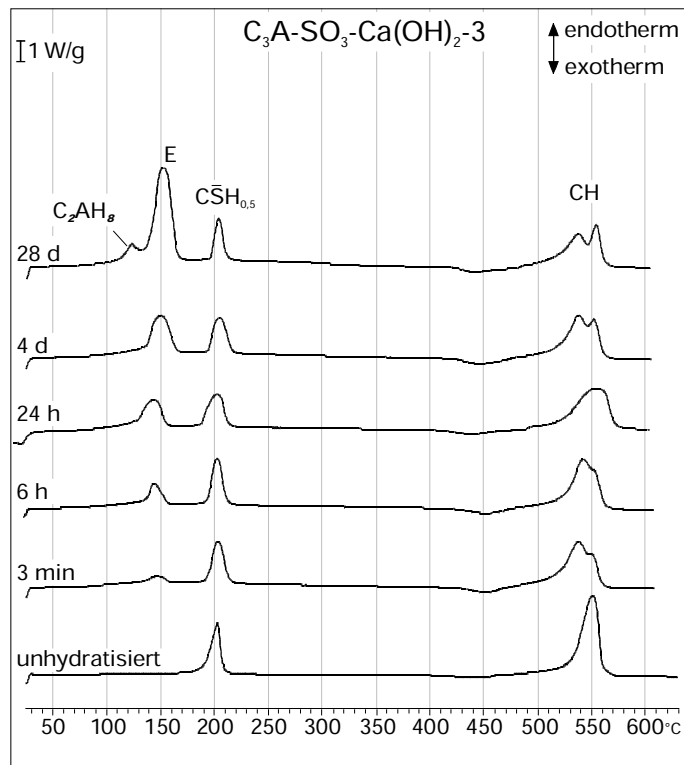


Bild B.48: DSC-Meßkurven von Probe  $C_3A-SO_3-Ca(OH)_2-3$  im unhydratisierten Zustand sowie nach einer Hydratationszeit von 3 min, 6 h, 24 h, 4 d, 28 d

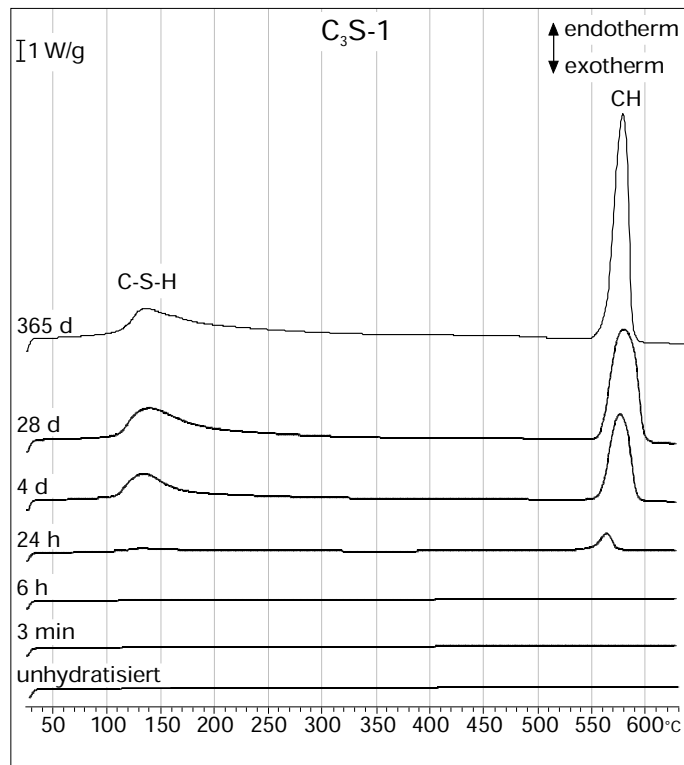


Bild B.49: DSC-Meßkurven von Probe  $C_3S-1$  im unhydratisierten Zustand sowie nach einer Hydratationszeit von 3 min, 6 h, 24 h, 4 d, 28 d, 365 d

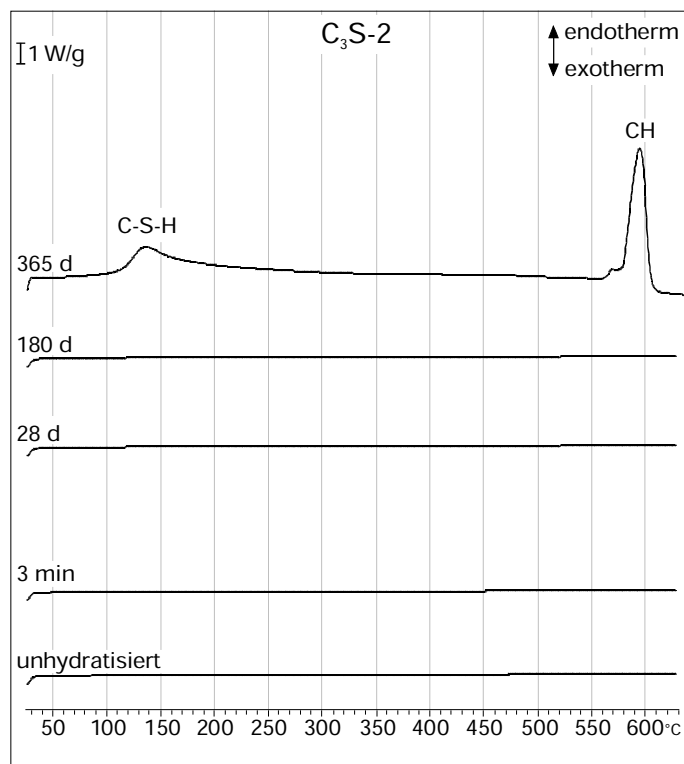


Bild B.50: DSC-Meßkurven von Probe  $C_3S-2$  im unhydratisierten Zustand sowie nach einer Hydratationszeit von 3 min, 28 d, 180 d, 365 d



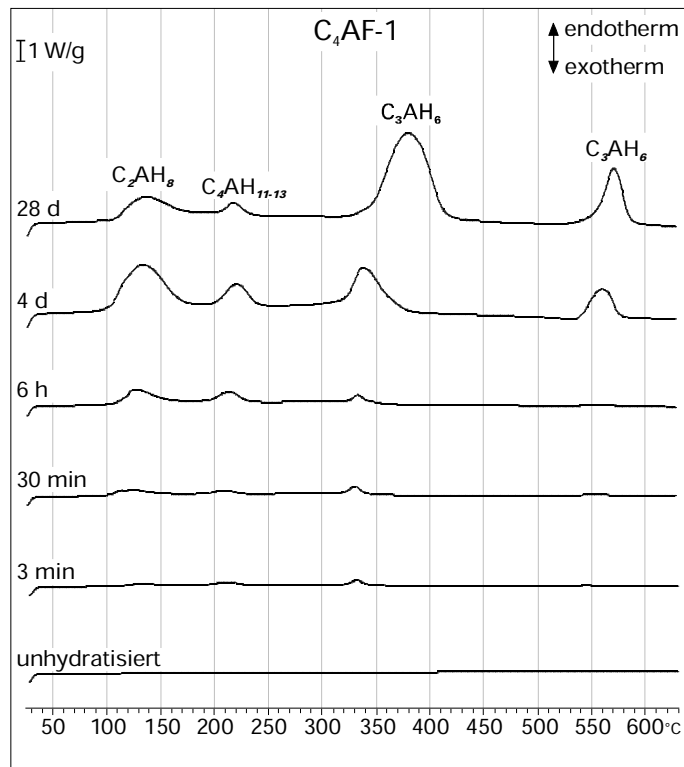


Bild B.51: DSC-Meßkurven von Probe C<sub>4</sub>AF-1 im unhydratisierten Zustand sowie nach einer Hydratationszeit von 3 min, 30 min, 6 h, 4 d, 28 d

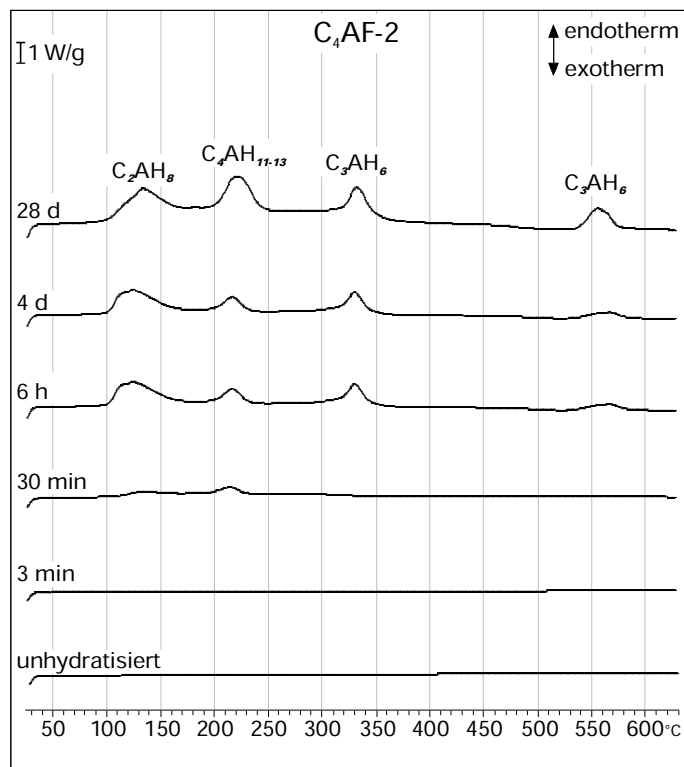


Bild B.52: DSC-Meßkurven von Probe C<sub>4</sub>AF-2 im unhydratisierten Zustand sowie nach einer Hydratationszeit von 3 min, 30 min, 6 h, 4 d, 28 d

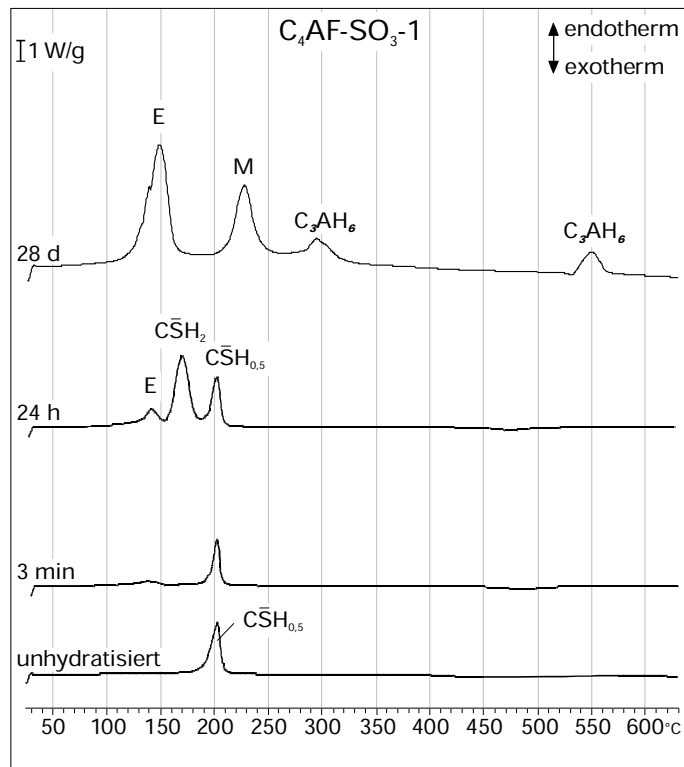


Bild B.53: DSC-Meßkurven von Probe  $C_4AF-SO_3-1$  im unhydratisierten Zustand sowie nach einer Hydratationszeit von 3 min, 24 h, 28 d

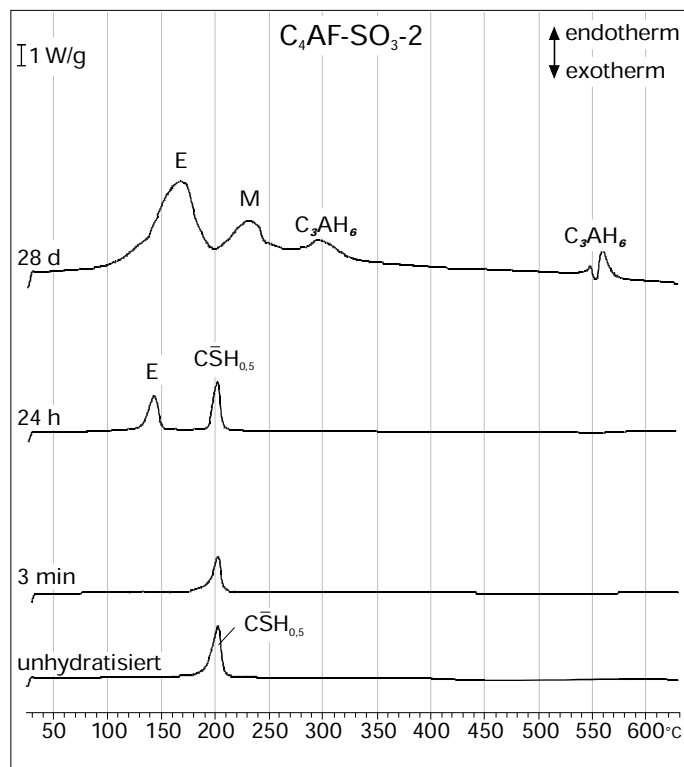


Bild B.54: DSC-Meßkurven von Probe  $C_4AF-SO_3-2$  im unhydratisierten Zustand sowie nach einer Hydratationszeit von 3 min, 24 h, 28 d

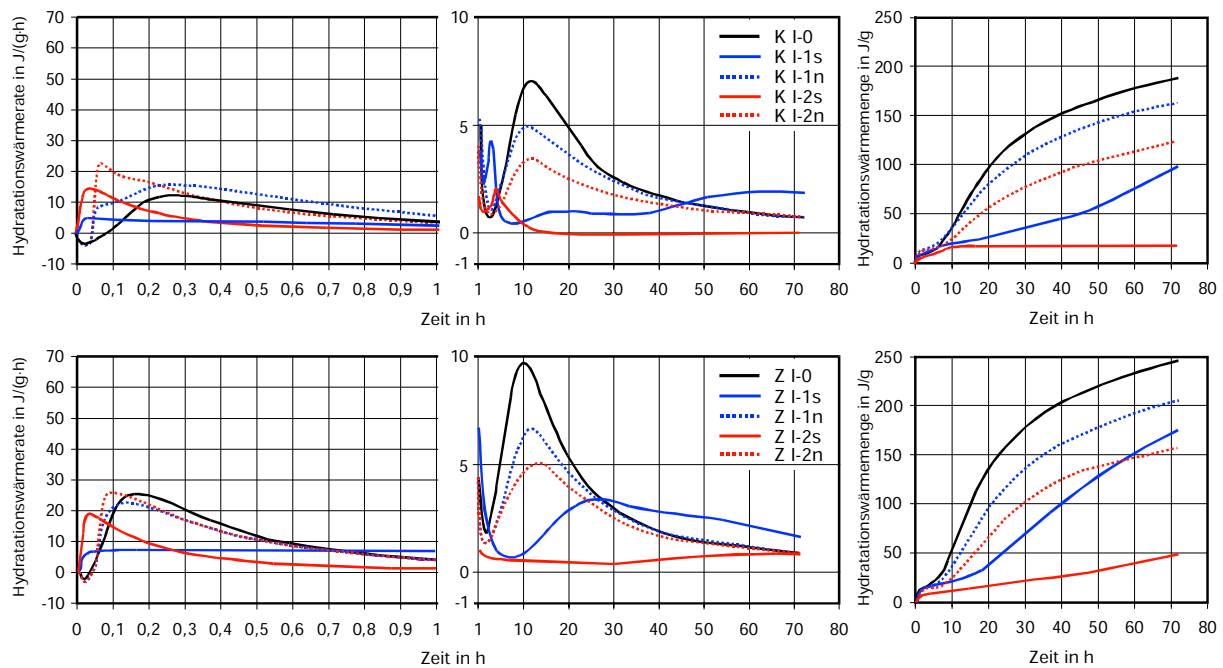


Bild B.55: Hydratationswärmeraten und -mengen von Klinker K I und Zement Z I ohne und mit 1 bzw. 2 M.-% Langzeitverzögerer (s = Zusatzmittel im Zugabewasser; n = Zusatzmittel nach rd. 2 min zugeben)

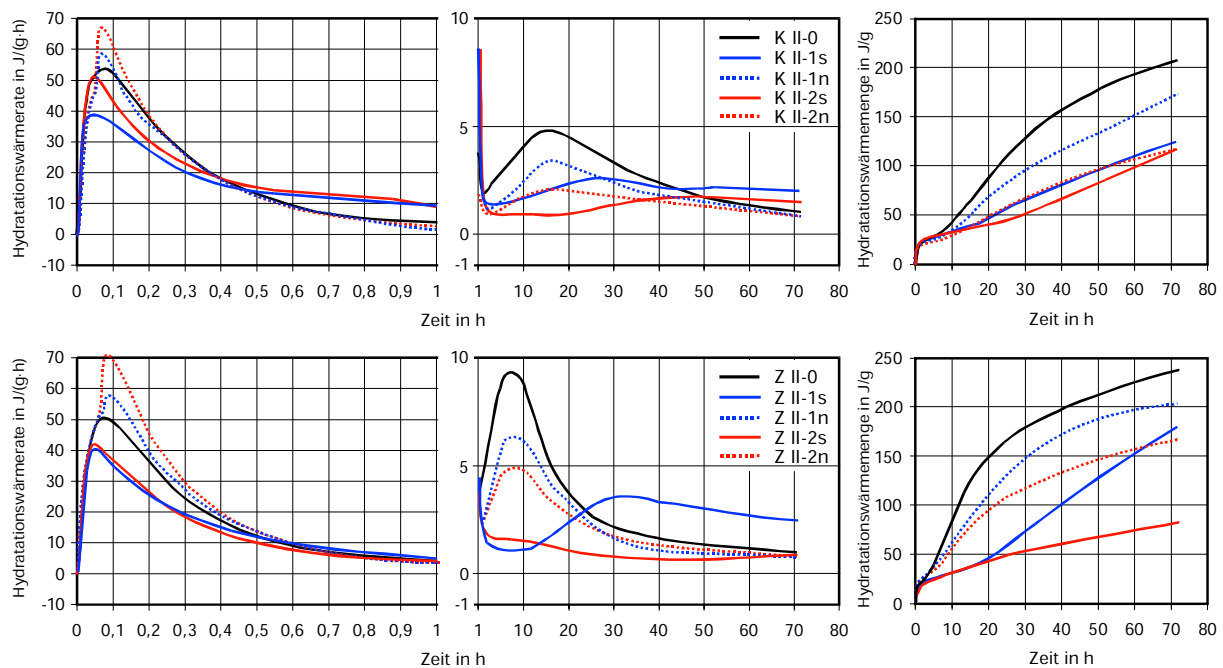


Bild B.56: Hydratationswärmeraten und -mengen von Klinker K II und Zement Z II ohne und mit 1 bzw. 2 M.-% Langzeitverzögerer (s = Zusatzmittel im Zugabewasser; n = Zusatzmittel nach rd. 2 min zugeben)

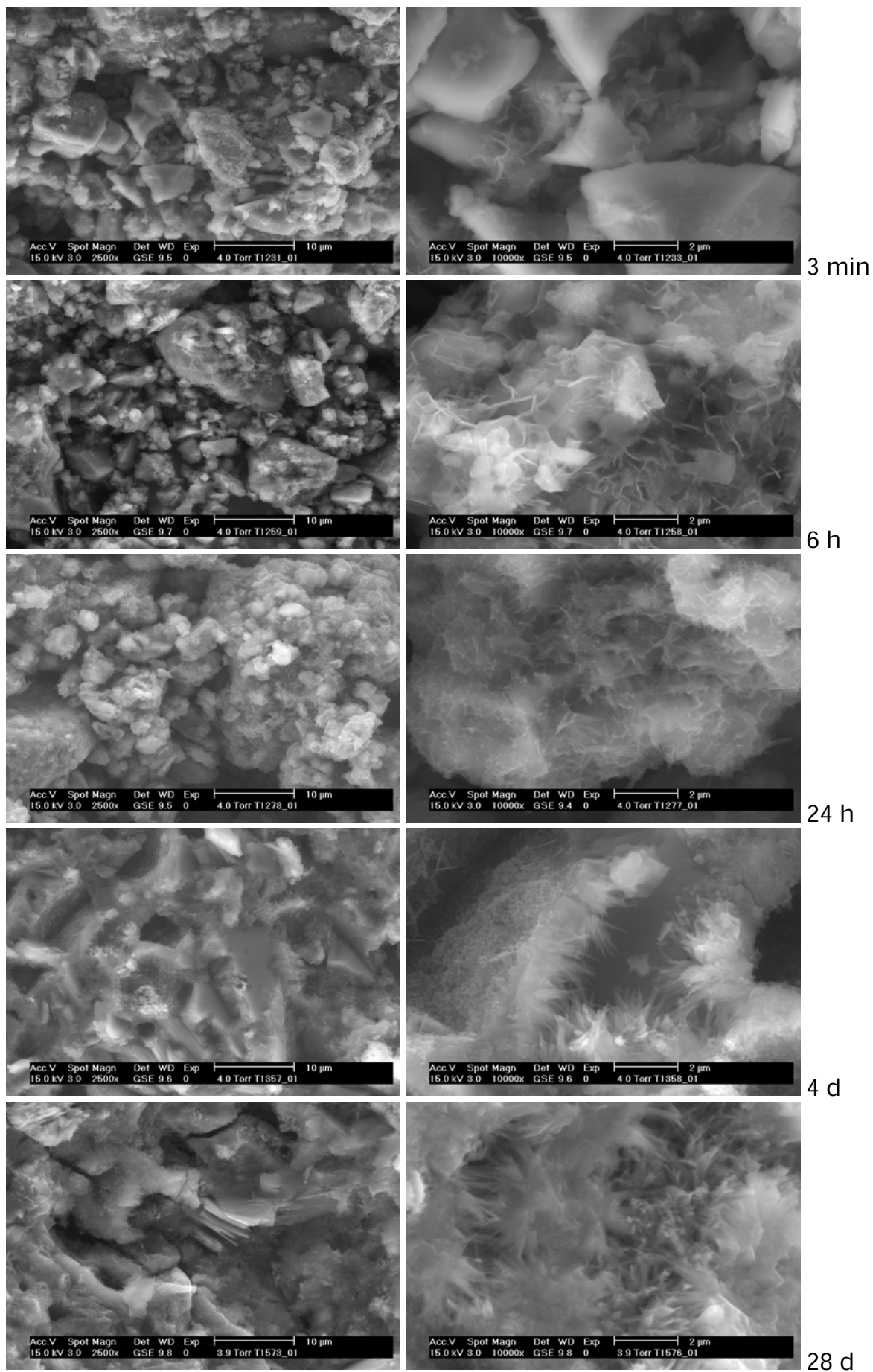


Bild B.57: K II-0; w/Feststoff = 0,50; ESEM

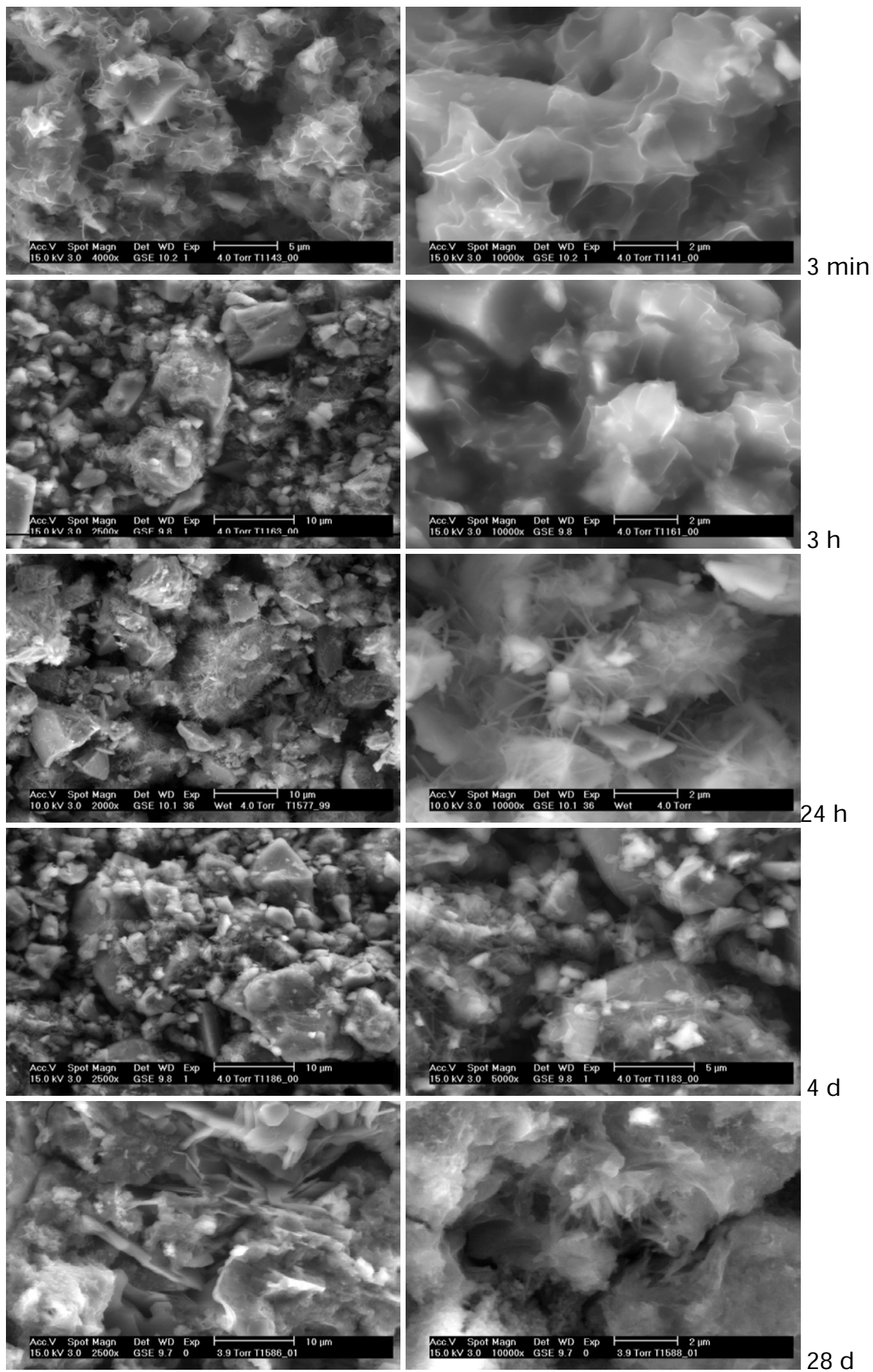
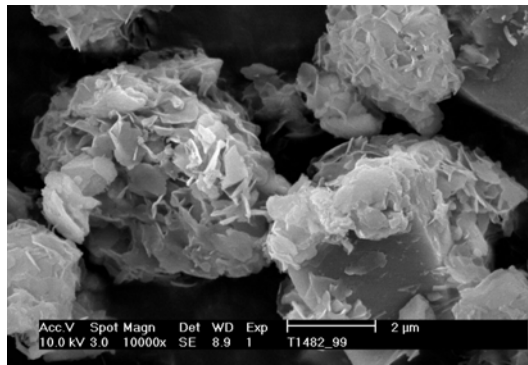
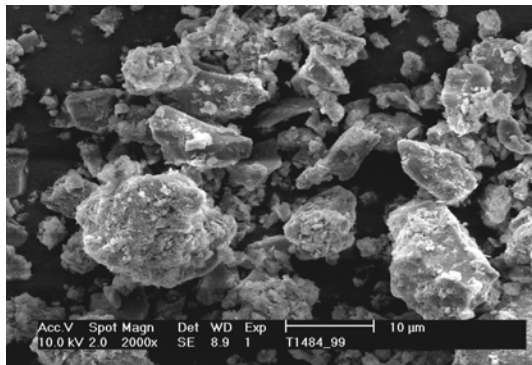
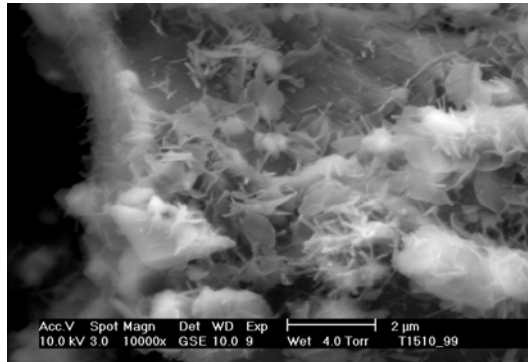
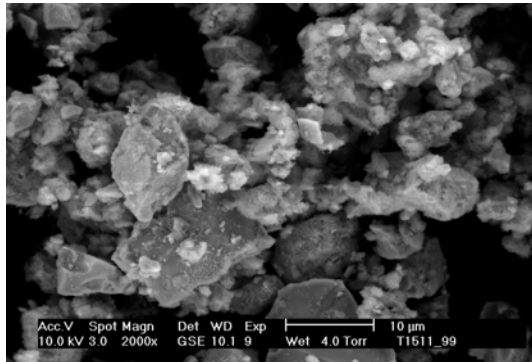


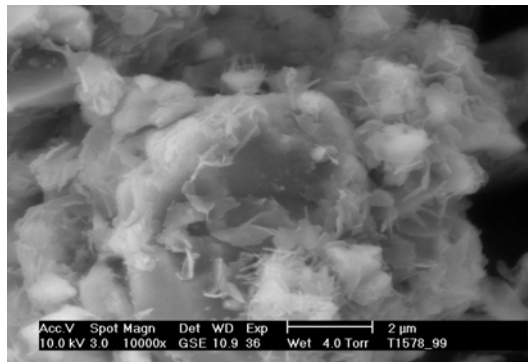
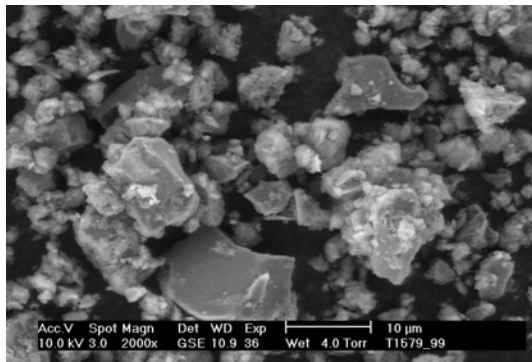
Bild B.58: K II-2s; w/Feststoff = 0,50; ESEM



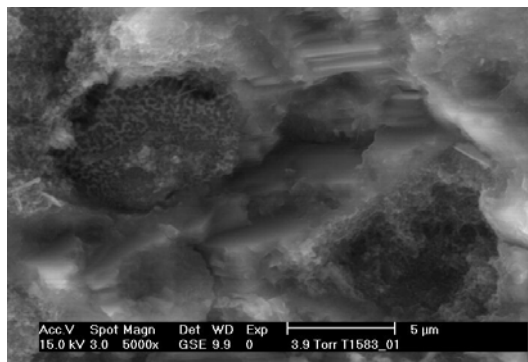
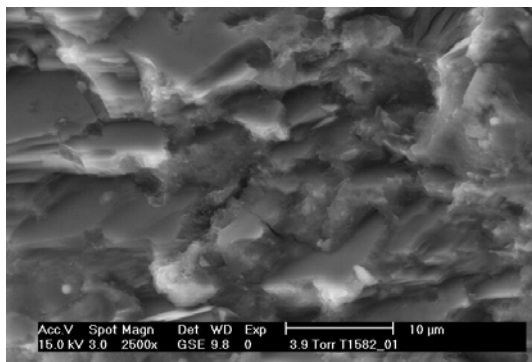
3 min



9 h

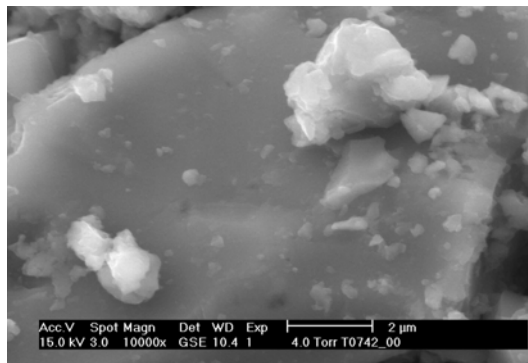
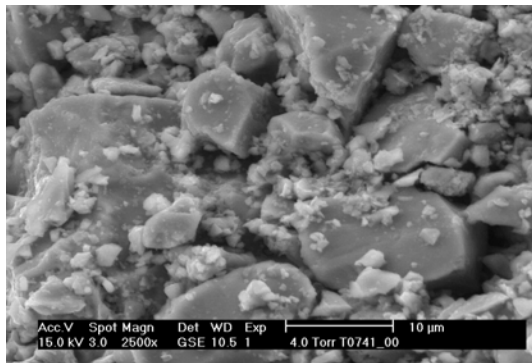


24 h

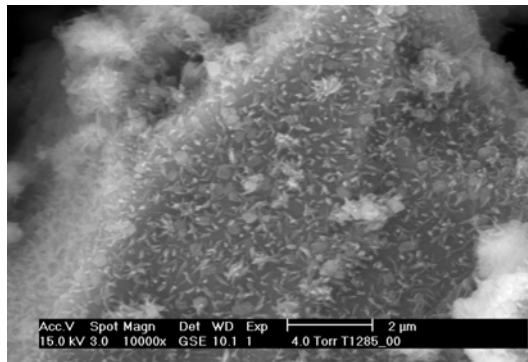
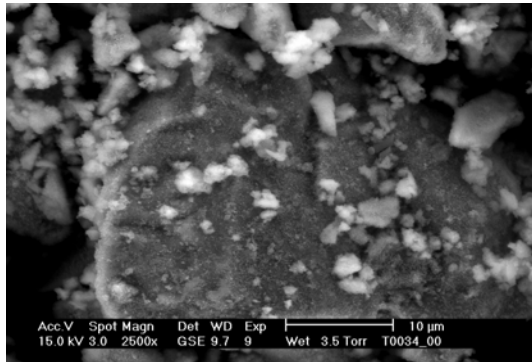


28 d

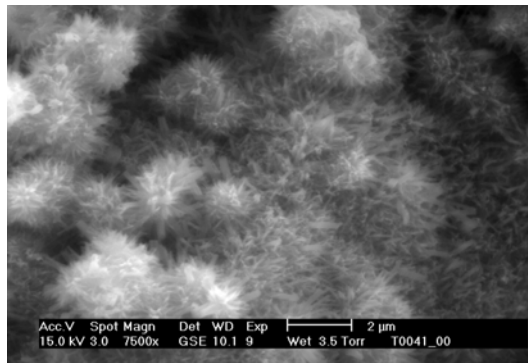
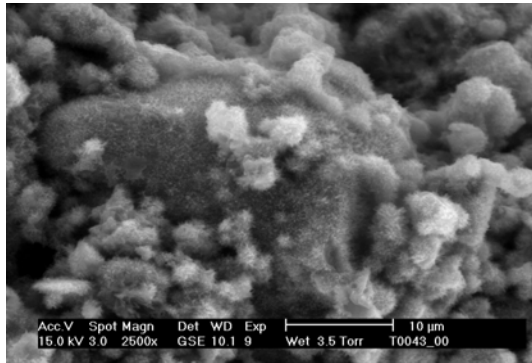
Bild B.59: K II-2n; w/Feststoff = 0,50; REM/ESEM



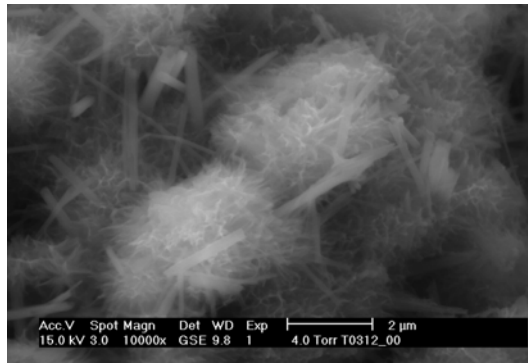
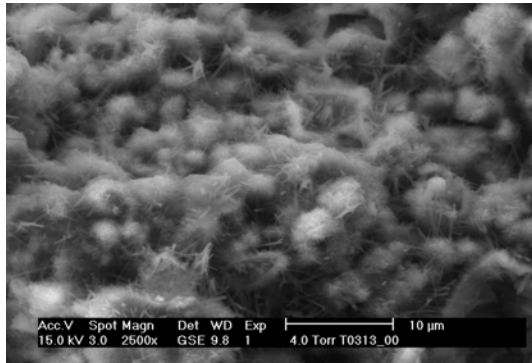
3 min



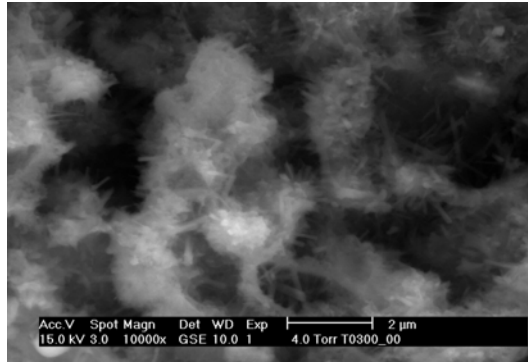
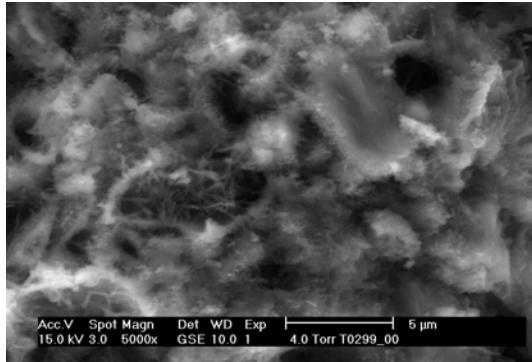
8 h



24 h



4 d



28 d

Bild B.60: Z II-0; w/Feststoff = 0,50; ESEM



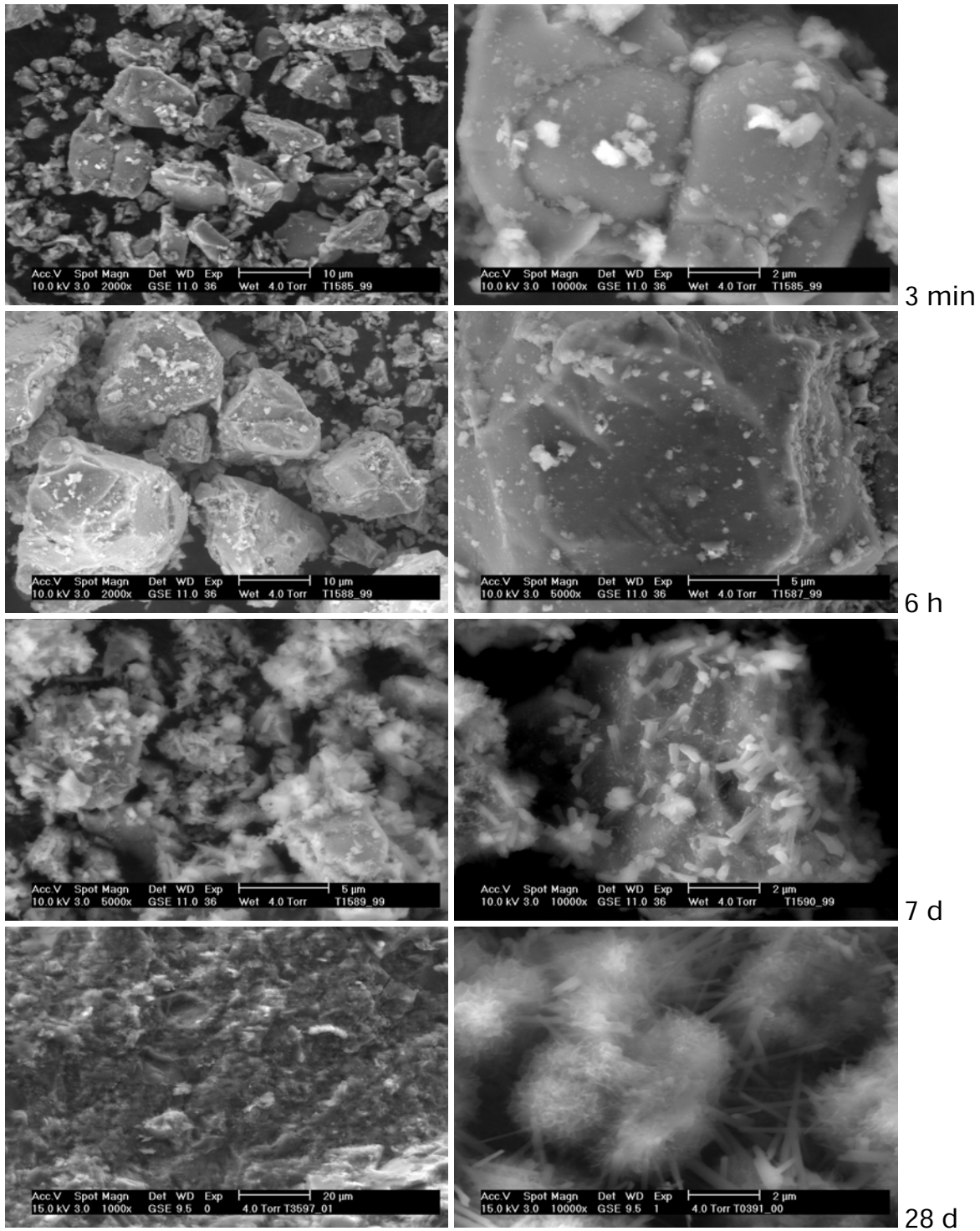
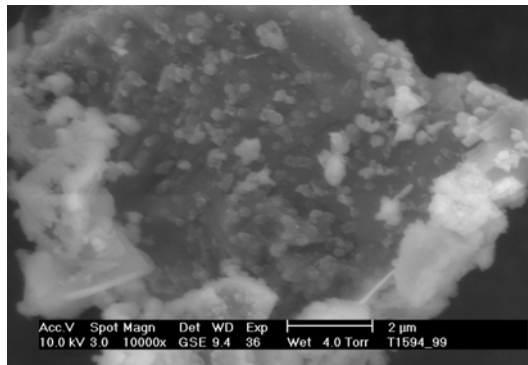
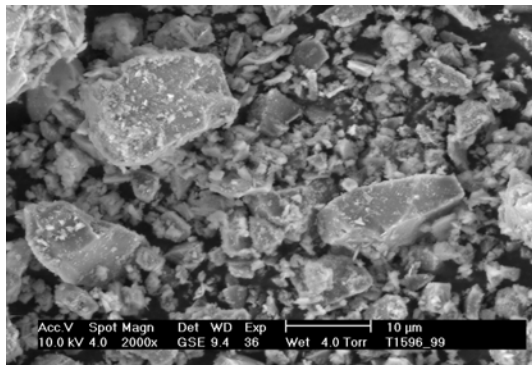
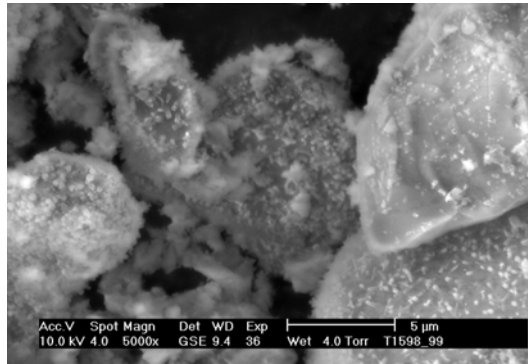
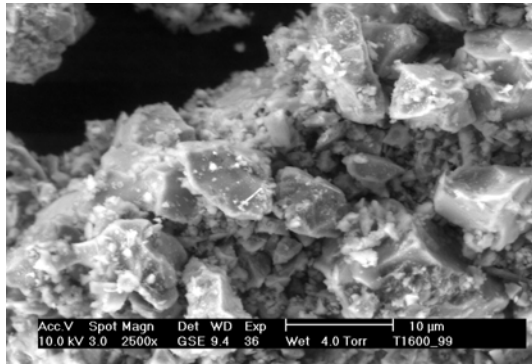


Bild B.61: Z II-2s; w/Feststoff = 0,50; ESEM

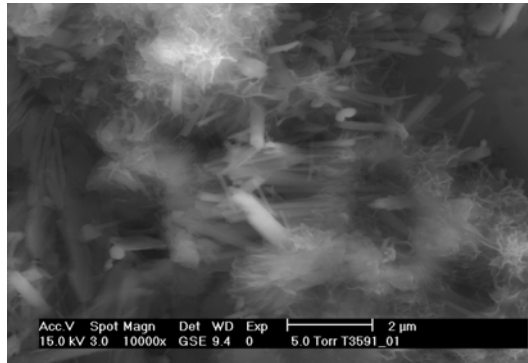
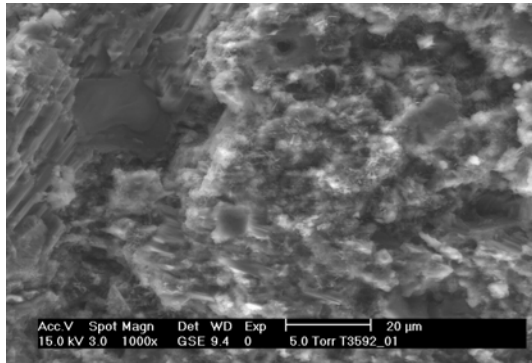




3 min



7 d



28 d

Bild B.62: Z II-2n; w/Feststoff = 0,50; ESEM

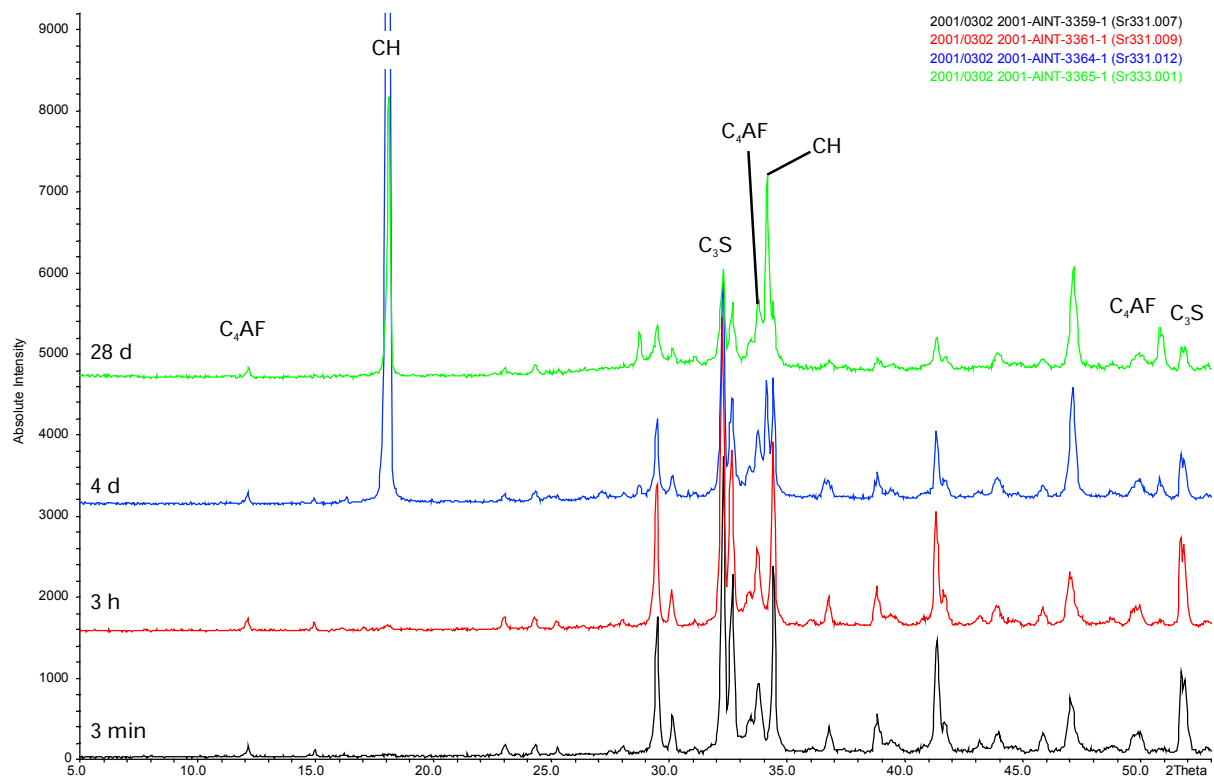


Bild B.63: Röntgendiffraktogramme von Probe K I-0 nach einer Hydrationszeit von 3 min, 3 h, 4 d, 28 d

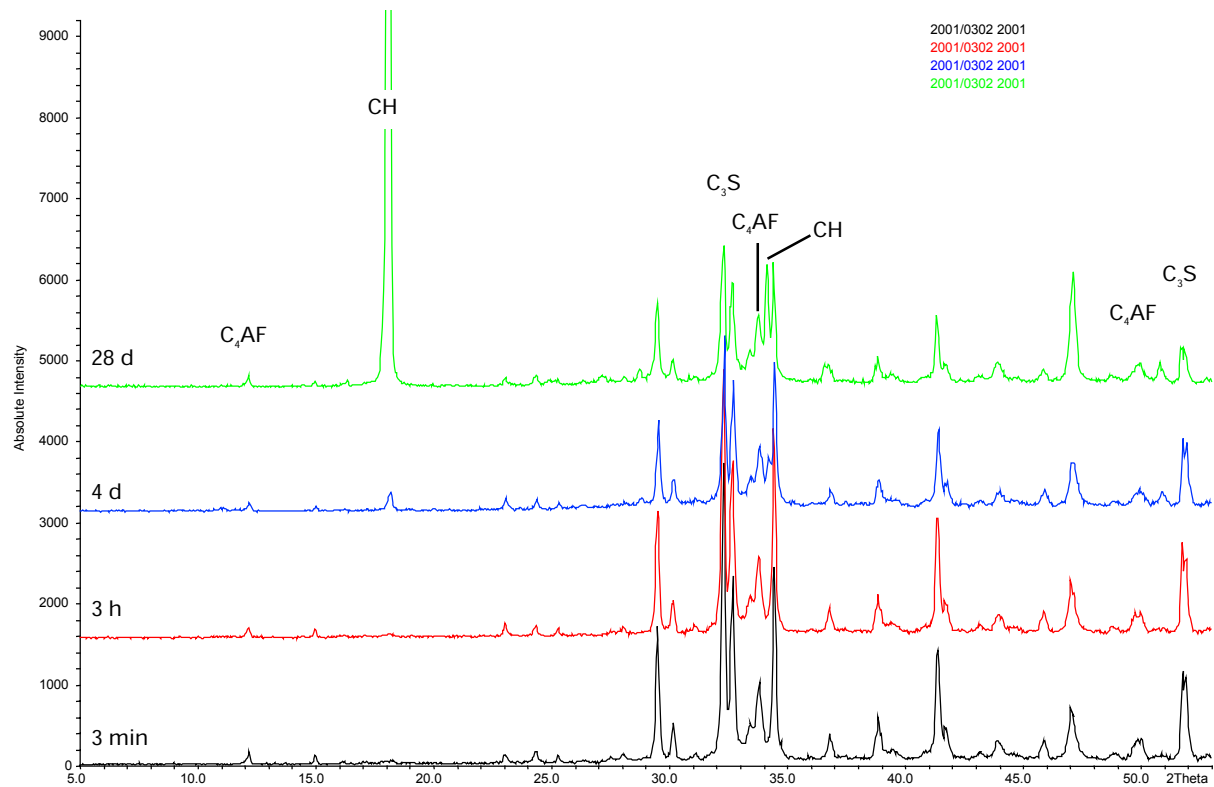


Bild B.64: Röntgendiffraktogramme von Probe K I-2s nach einer Hydrationszeit von 3 min, 3 h, 4 d, 28 d

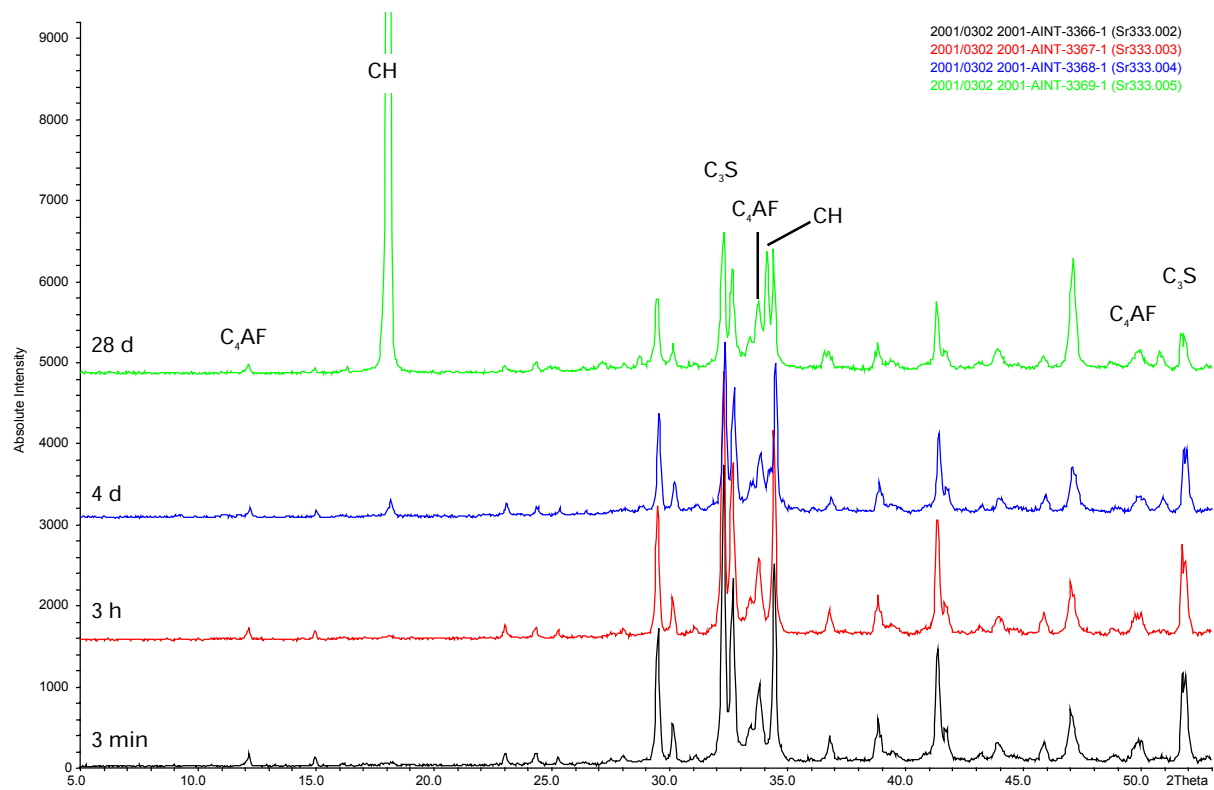


Bild B.65: Röntgendiffraktogramme von Probe K I-2n nach einer Hydratationszeit von 3 min, 3 h, 4 d, 28 d

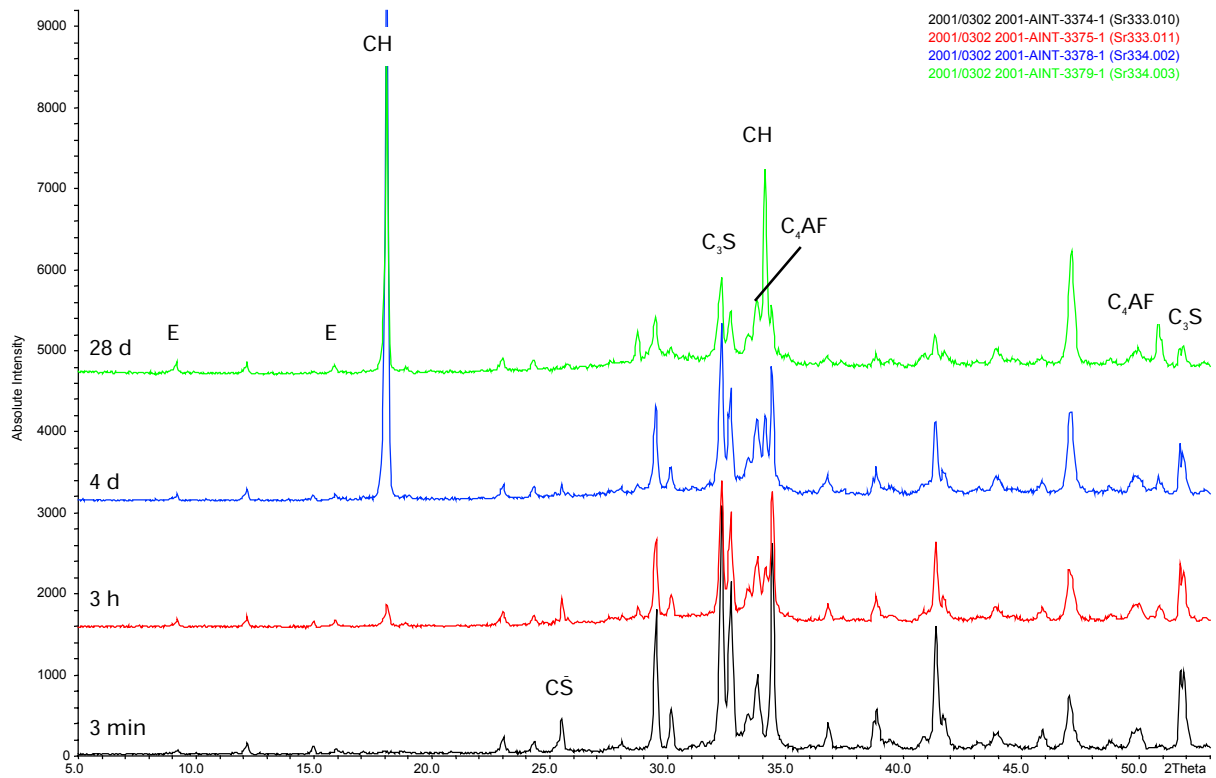


Bild B.66: Röntgendiffraktogramme von Probe Z I-0 nach einer Hydrationszeit von 3 min, 3 h, 4 d, 28 d

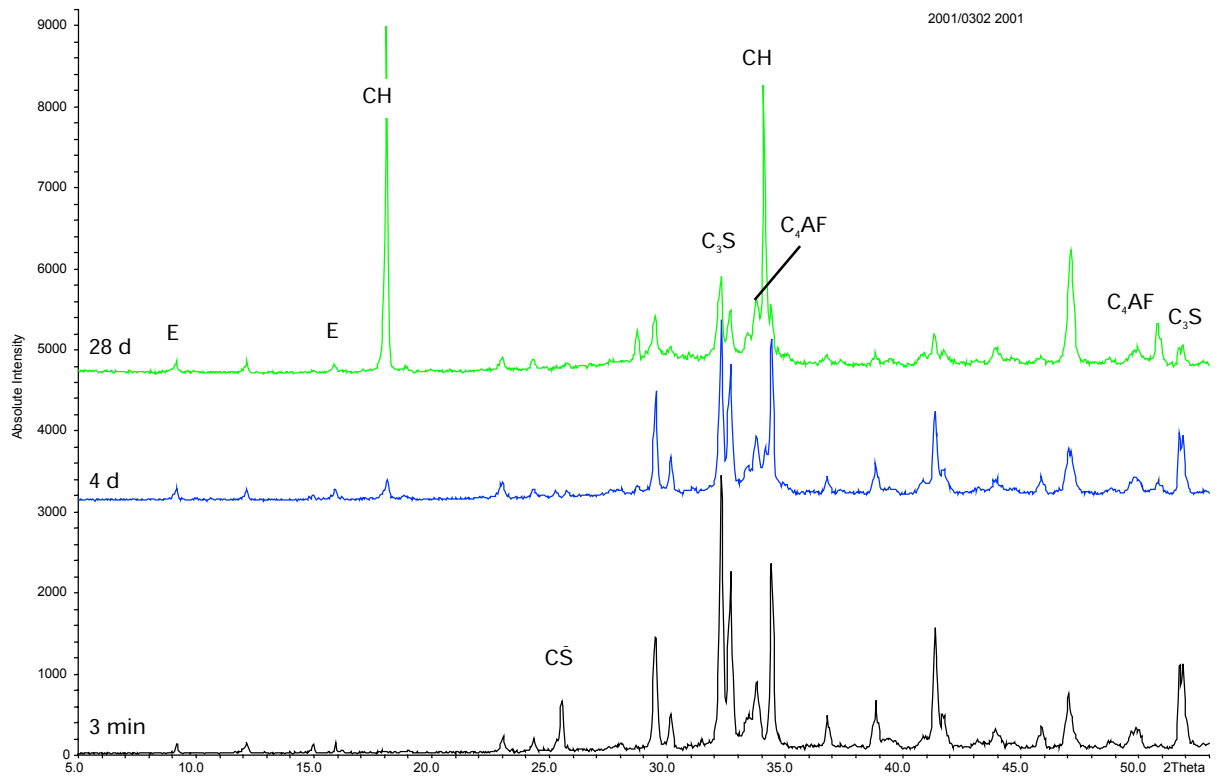


Bild B.67: Röntgendiffraktogramme von Probe Z I-2s nach einer Hydrationszeit von 3 min, 3 h, 4 d, 28 d

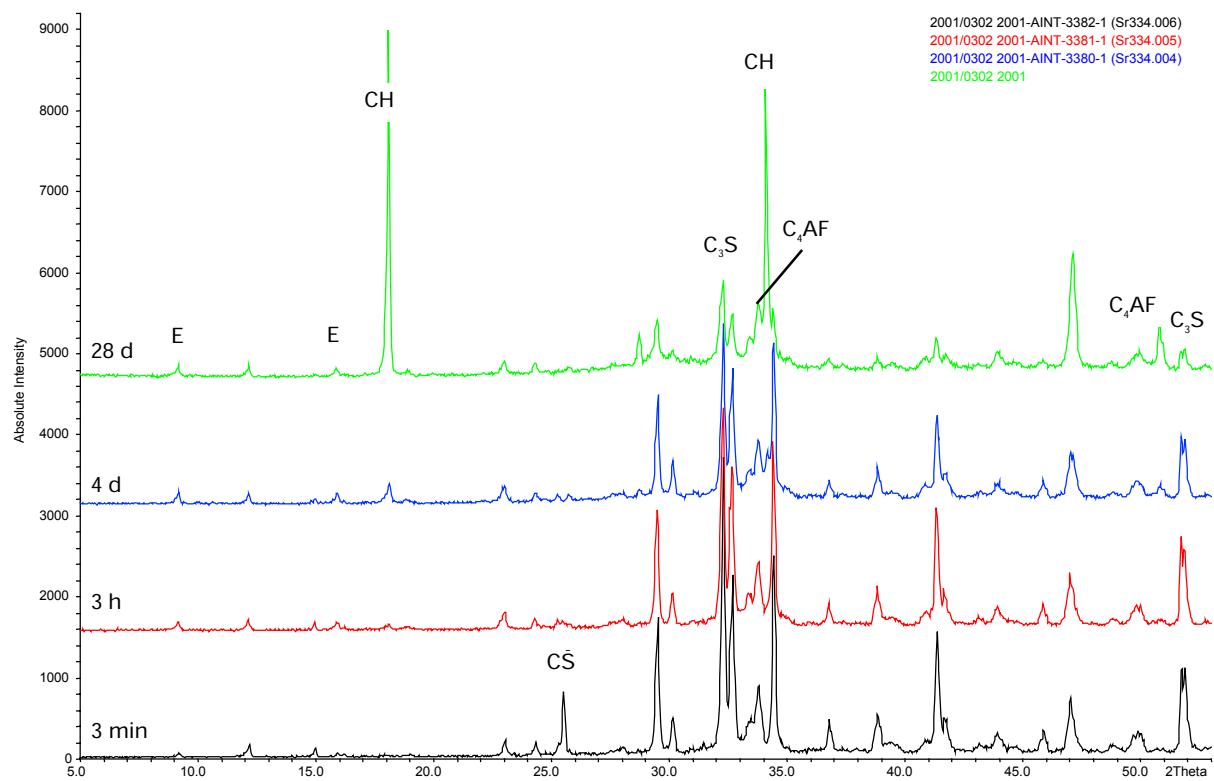


Bild B.68: Röntgendiffraktogramme von Probe Z I-2n nach einer Hydratationszeit von 3 min, 3 h, 4 d, 28 d

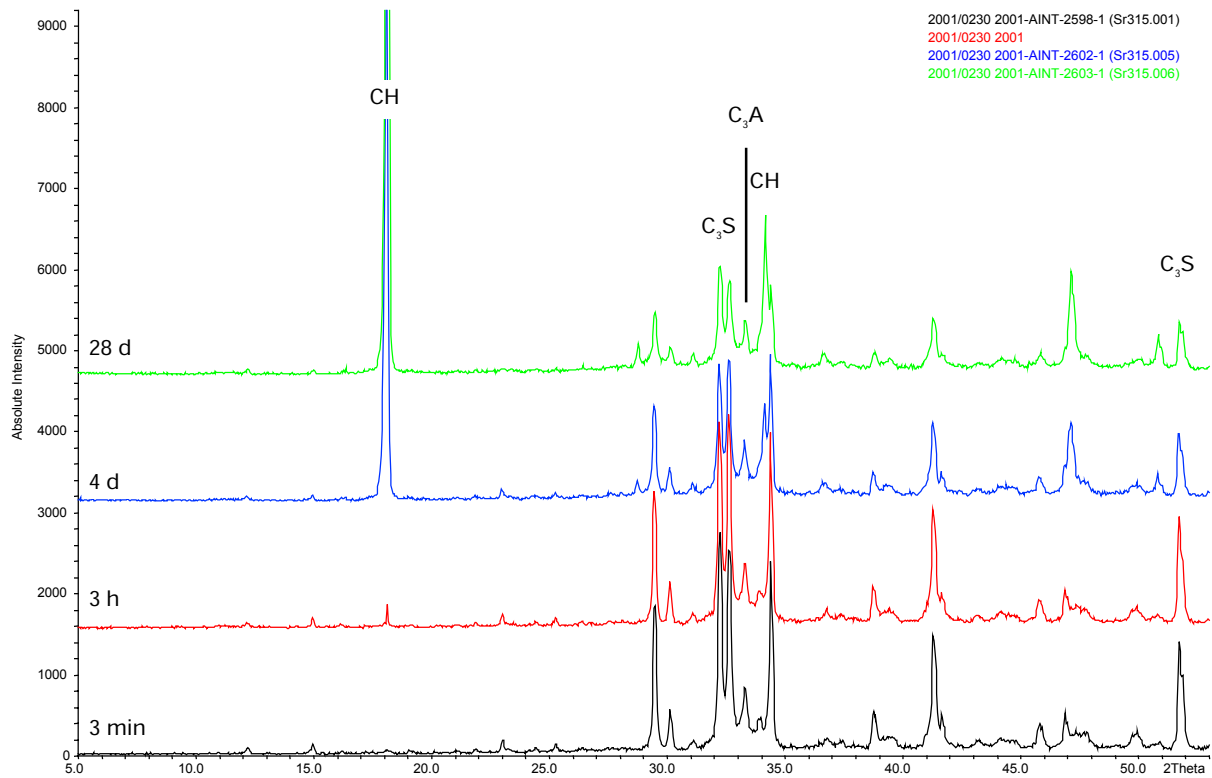


Bild B.69: Röntgendiffraktogramme von Probe K II-0 nach einer Hydratationszeit von 3 min, 3 h, 4 d, 28 d

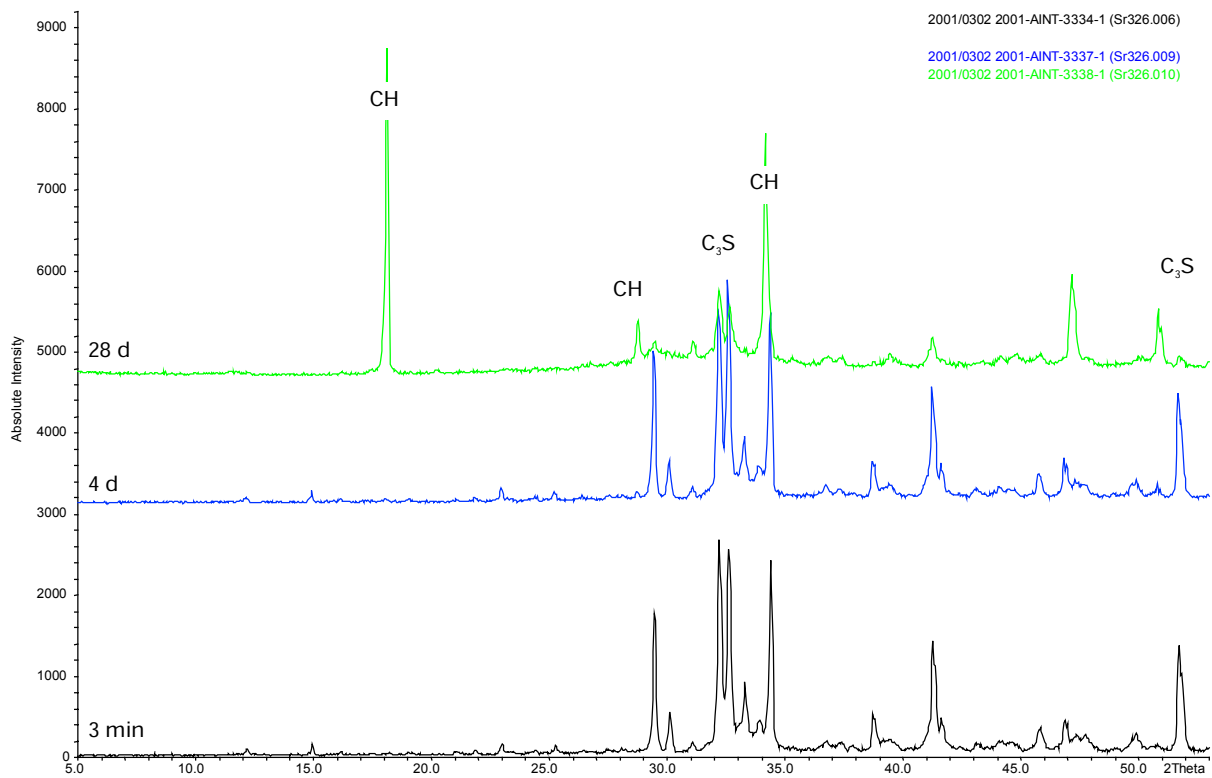


Bild B.70: Röntgendiffraktogramme von Probe K II-2s nach einer Hydratationszeit von 3 min, 4 d, 28 d

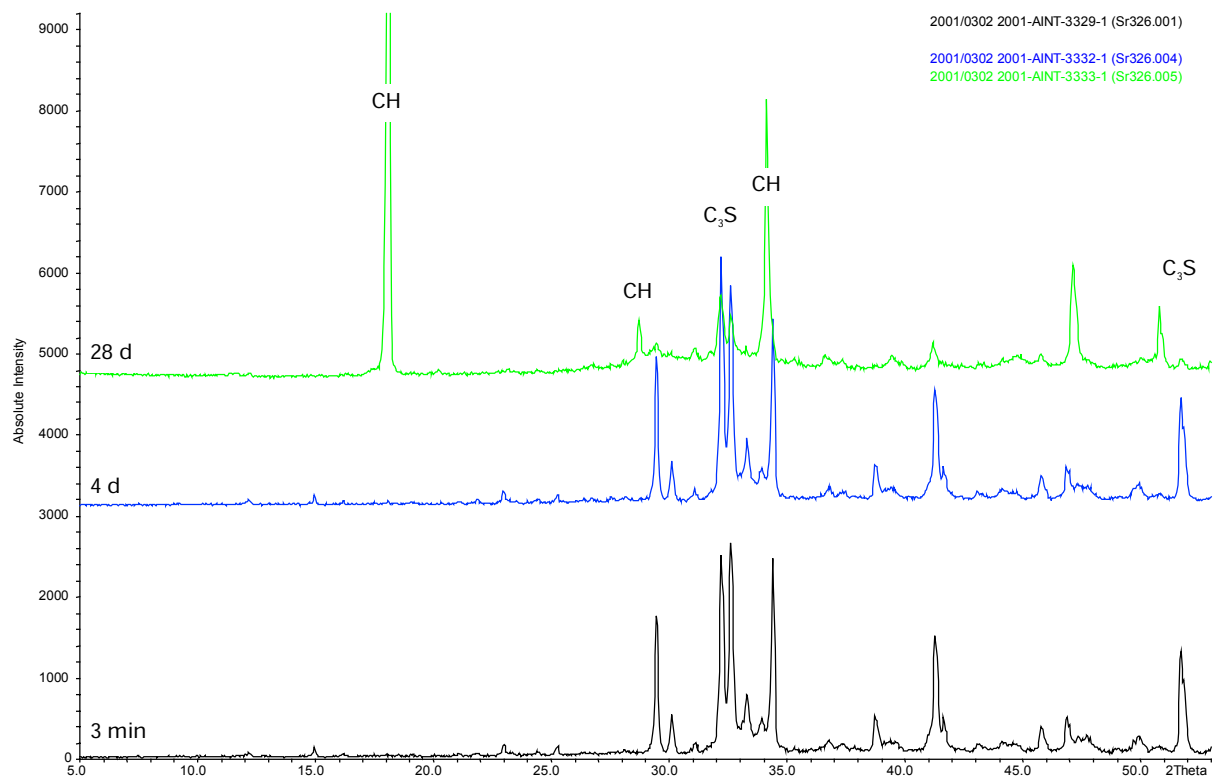


Bild B.71: Röntgendiffraktogramme von Probe K II-2n nach einer Hydratationszeit von 3 min, 4 d, 28 d

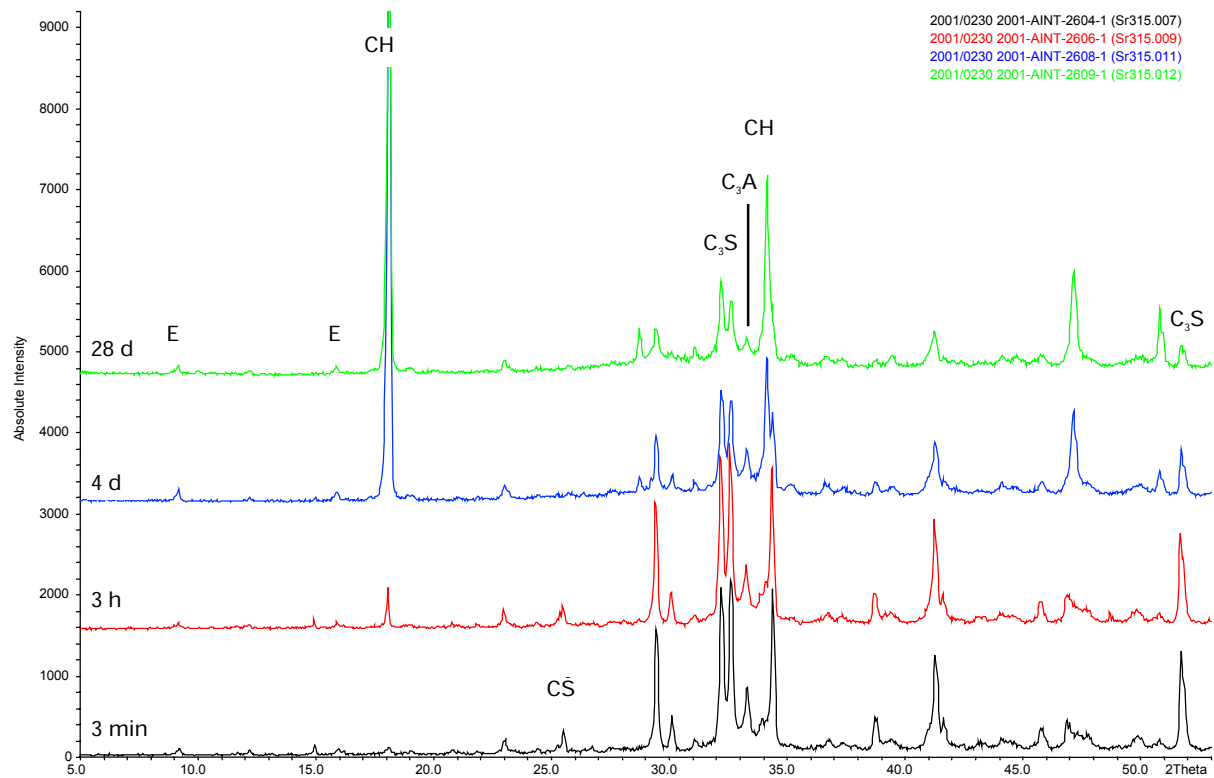


Bild B.72: Röntgendiffraktogramme von Probe Z II-0 nach einer Hydratationszeit von 3 min, 3 h, 4 d, 28 d

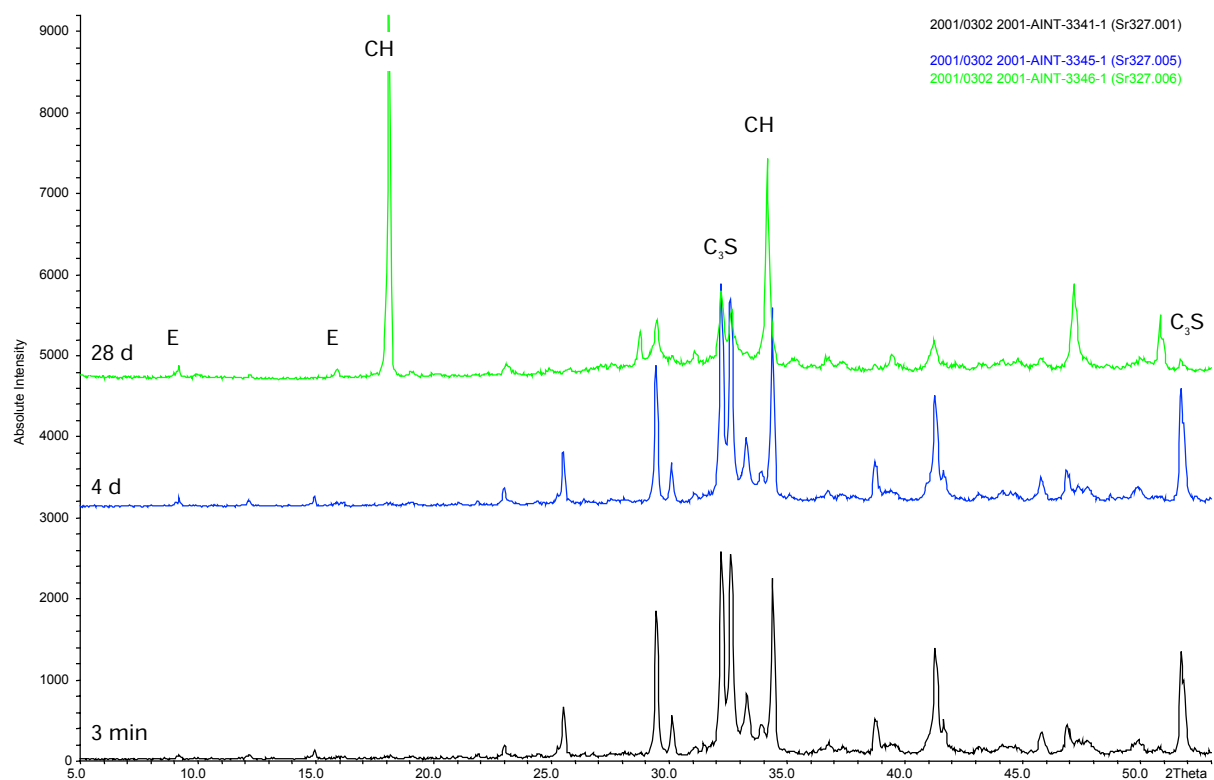


Bild B.73: Röntgendiffraktogramme von Probe Z II-2s nach einer Hydratationszeit von 3 min, 4 d, 28 d

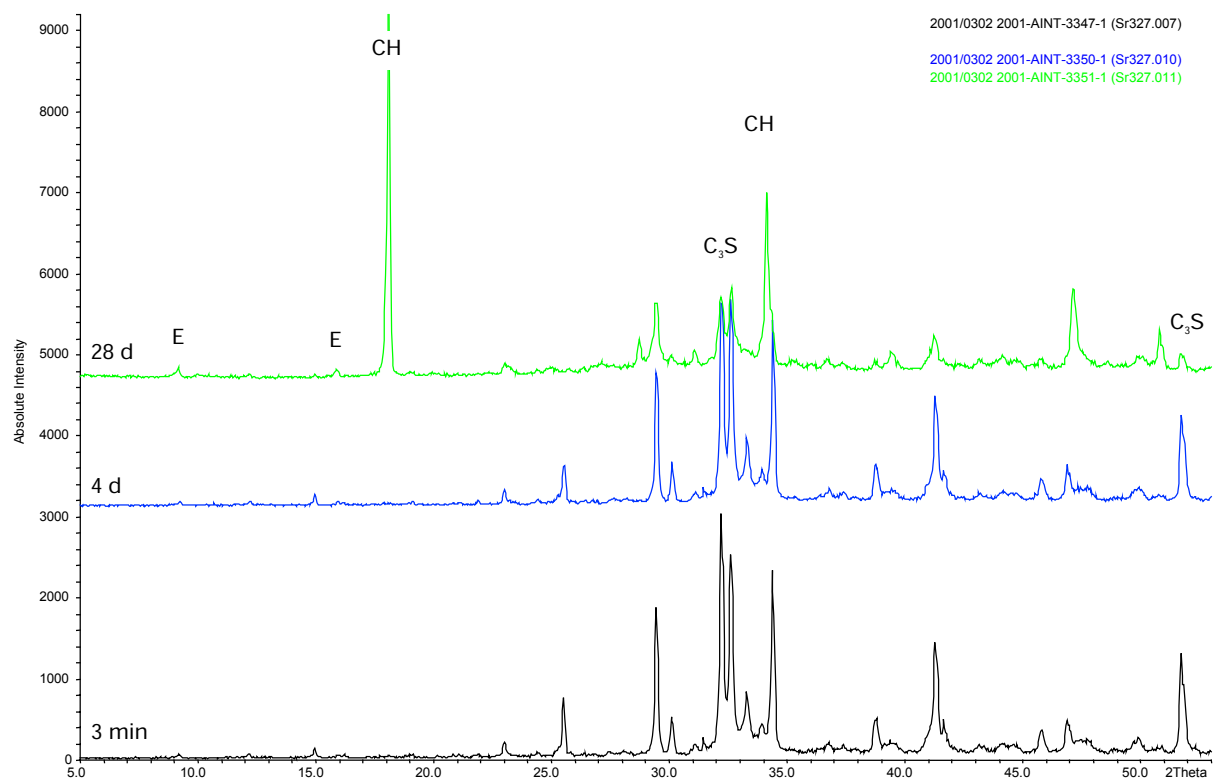


Bild B.74: Röntgendiffraktogramme von Probe Z II-2n nach einer Hydratationszeit von 3 min, 4 d, 28 d



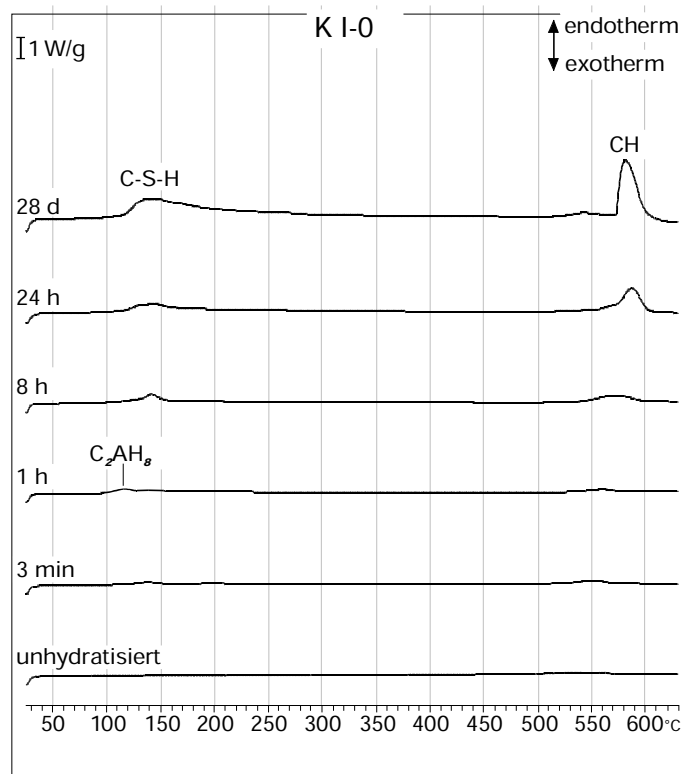


Bild B.75: DSC-Meßkurven von Probe K I-0 im unhydratisierten Zustand sowie nach einer Hydratationszeit von 3 min, 1 h, 8 h, 24 h, 28 d

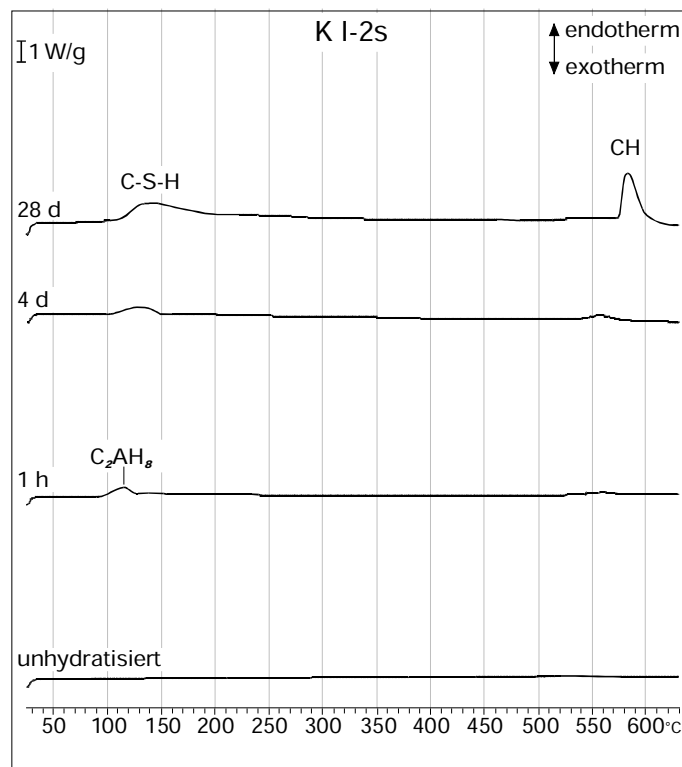


Bild B.76: DSC-Meßkurven von Probe K I-2s im unhydratisierten Zustand sowie nach einer Hydratationszeit von 1 h, 4 d, 28 d

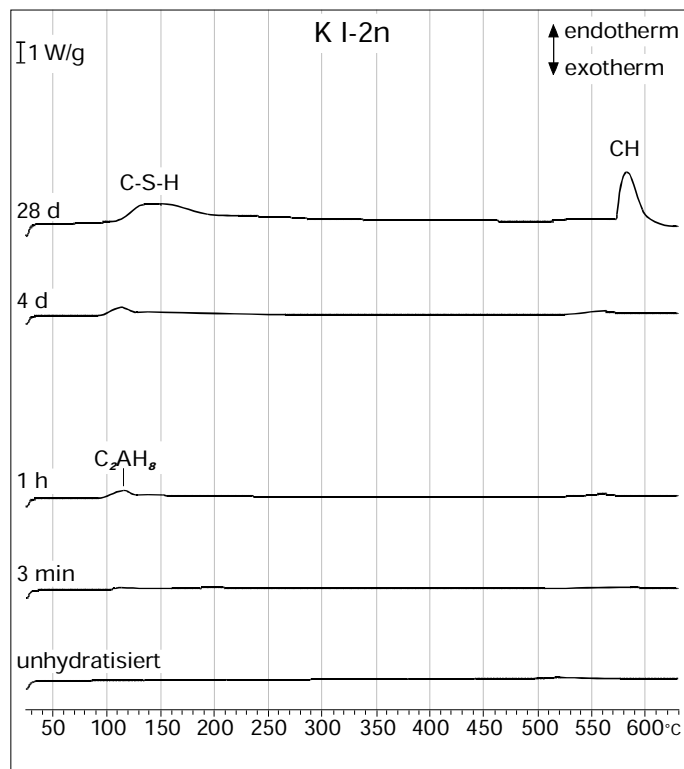


Bild B.77: DSC-Meßkurven von Probe K I-2n im unhydratisierten Zustand sowie nach einer Hydratationszeit von 3 min, 1 h, 4 d, 28 d

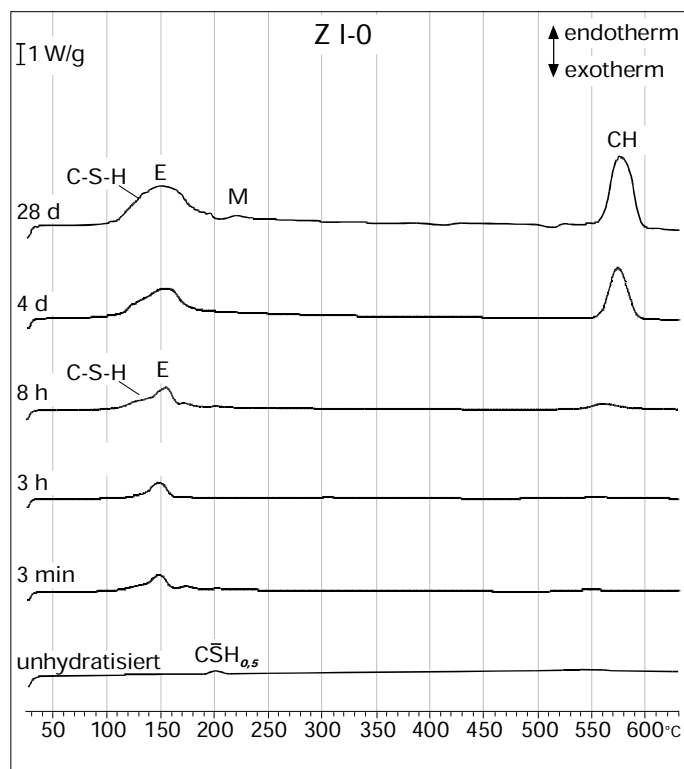


Bild B.78: DSC-Meßkurven von Probe Z I-0 im unhydratisierten Zustand sowie nach einer Hydratationszeit von 3 min, 3 h, 8 h, 4 d, 28 d

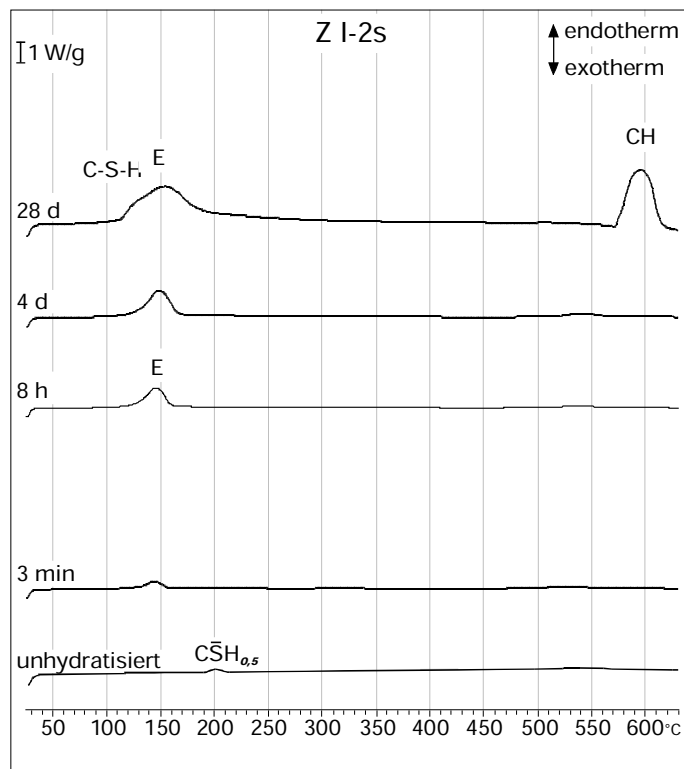


Bild B.79: DSC-Meßkurven von Probe Z I-2s im unhydratisierten Zustand sowie nach einer Hydratationszeit von 3 min, 8 h, 28 d

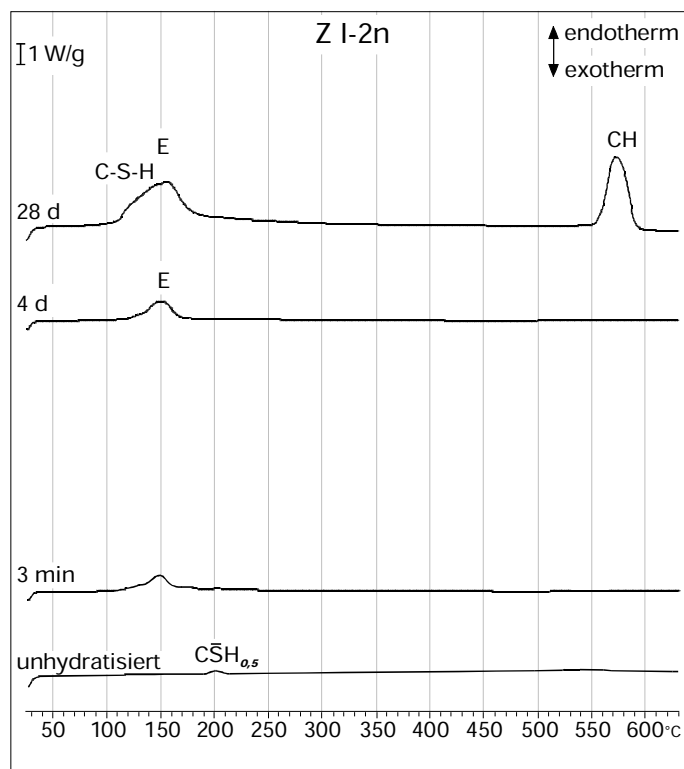


Bild B.80: DSC-Meßkurven von Probe Z I-2n im unhydratisierten Zustand sowie nach einer Hydratationszeit von 3 min, 8 h, 4 d, 28 d

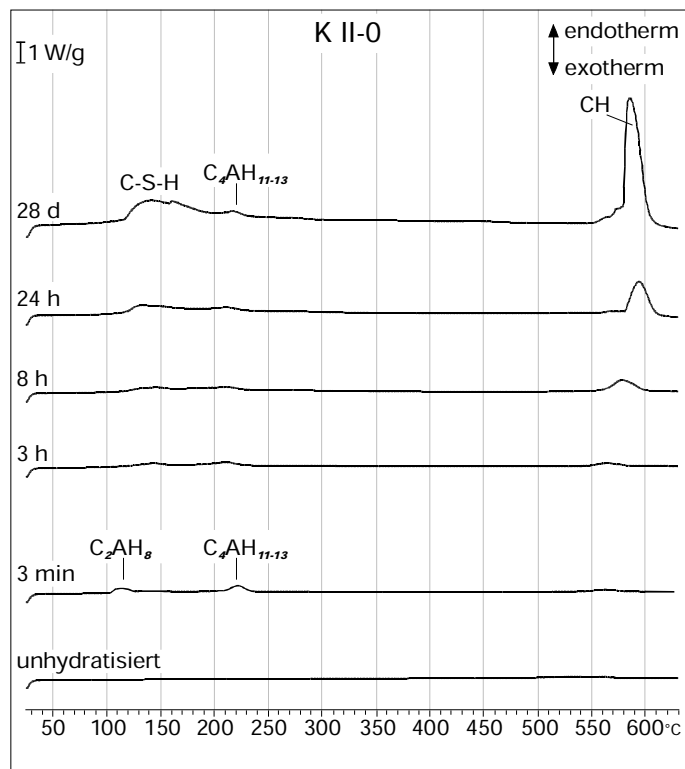


Bild B.81: DSC-Meßkurven von Probe K II-0 im unhydratisierten Zustand sowie nach einer Hydratationszeit von 3 min, 24 h, 28 d

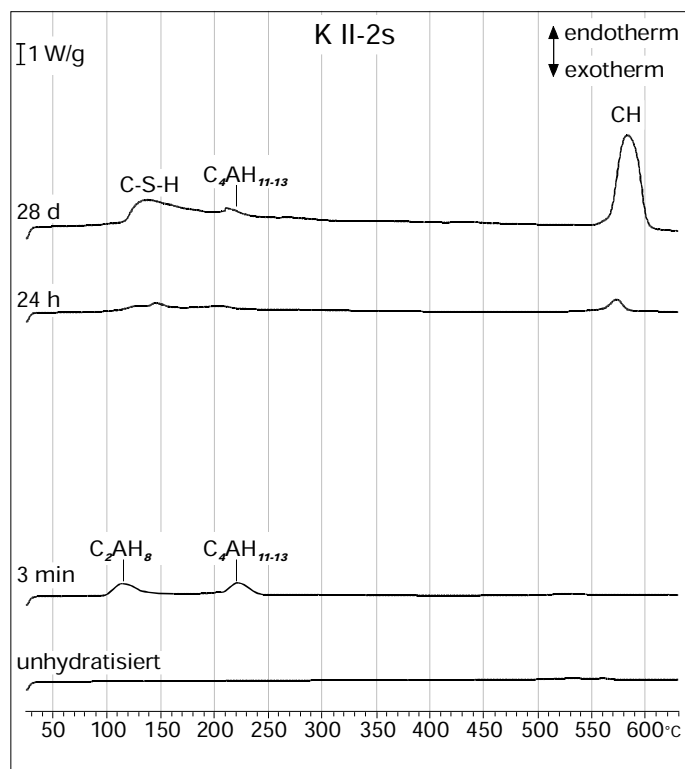


Bild B.82: DSC-Meßkurven von Probe K II-2s im unhydratisierten Zustand sowie nach einer Hydratationszeit von 3 min, 24 h, 28 d

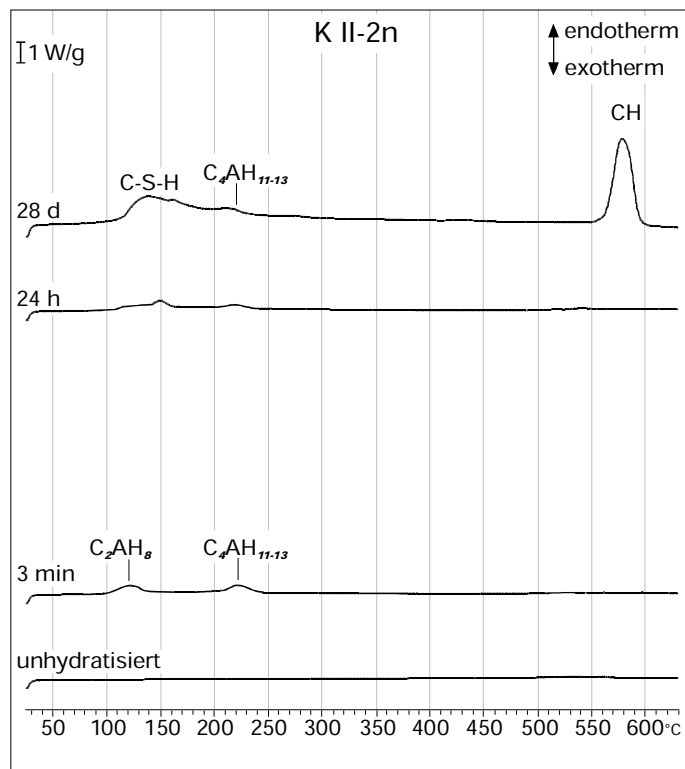


Bild B.83: DSC-Meßkurven von Probe K II-2n im unhydratisierten Zustand sowie nach einer Hydratationszeit von 3 min, 24 h, 28 d

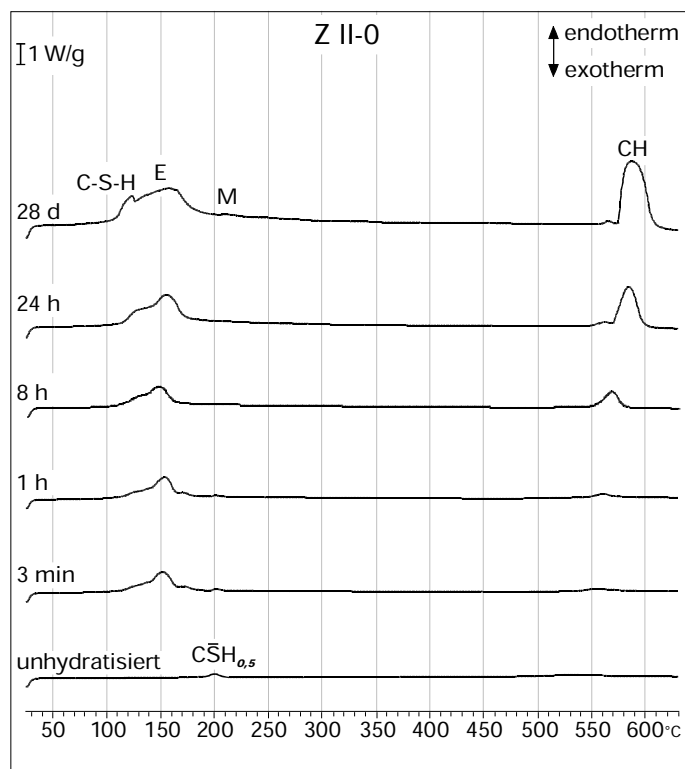


Bild B.84: DSC-Meßkurven von Probe Z II-0 im unhydratisierten Zustand sowie nach einer Hydratationszeit von 3 min, 1 h, 8 h, 24 h, 28 d

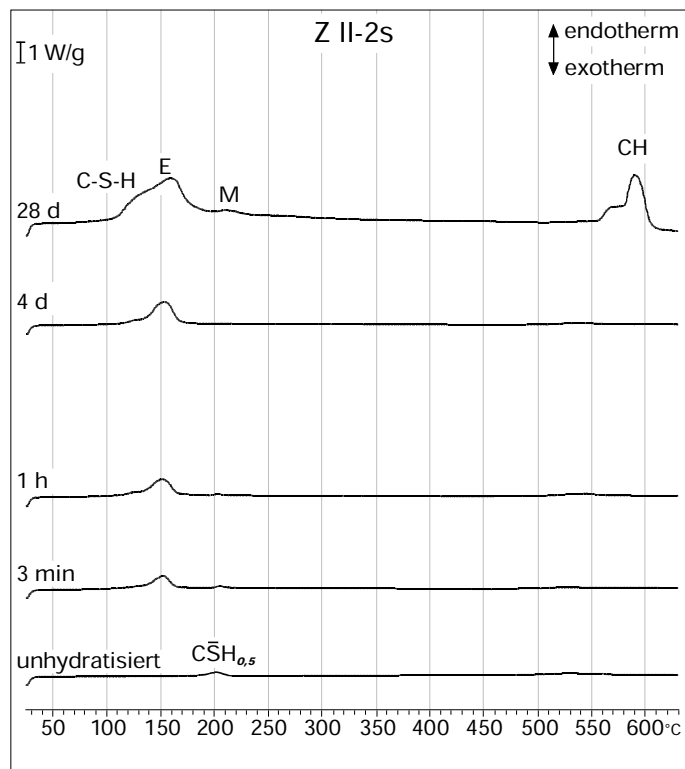


Bild B.85: DSC-Meßkurven von Probe Z II-2s im unhydratisierten Zustand sowie nach einer Hydratationszeit von 3 min, 1 h, 24 h, 28 d

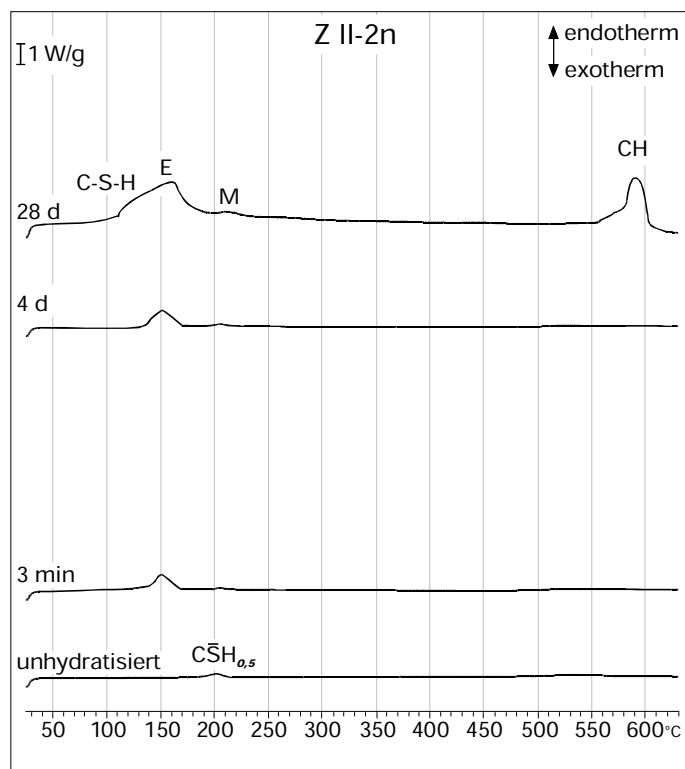


Bild B.86: DSC-Meßkurven von Probe Z II-2n im unhydratisierten Zustand sowie nach einer Hydratationszeit von 3 min, 24 h, 28 d

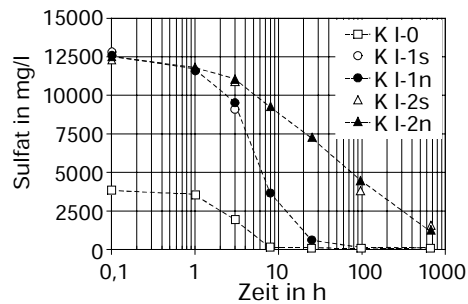
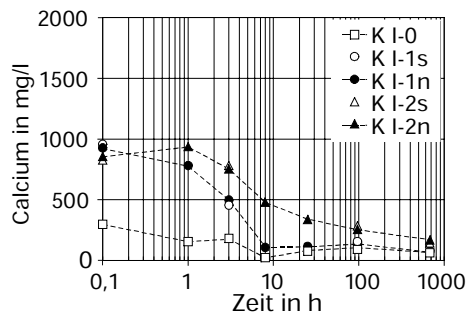


Bild B.87: Gehalte an Calcium und Sulfat in den Porenlösungen von Klinker K I, sofortige und nachträgliche Zugabe von 1,0 bzw. 2,0 M.-% LVZ

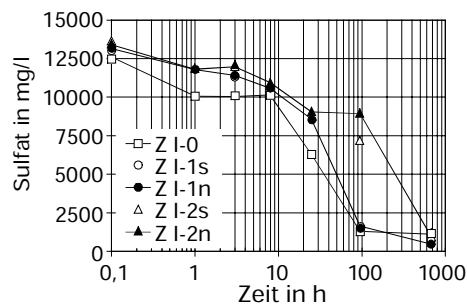
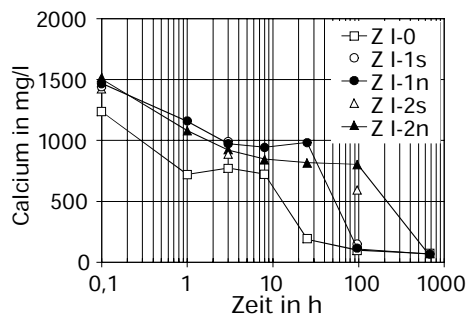


Bild B.88: Gehalte an Calcium und Sulfat in den Porenlösungen von Zement Z I, sofortige und nachträgliche Zugabe von 1,0 bzw. 2,0 M.-% LVZ

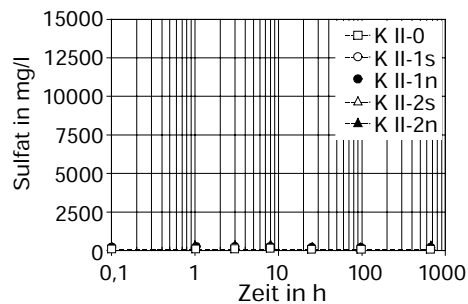
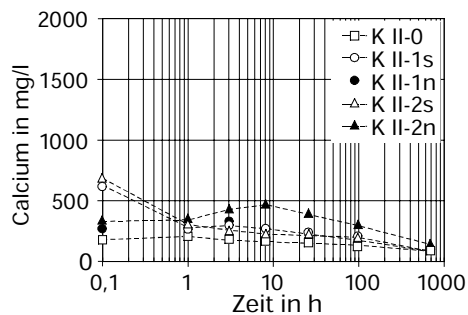


Bild B.89: Gehalte an Calcium und Sulfat in den Porenlösungen von Klinker K II, sofortige und nachträgliche Zugabe von 1,0 bzw. 2,0 M.-% LVZ

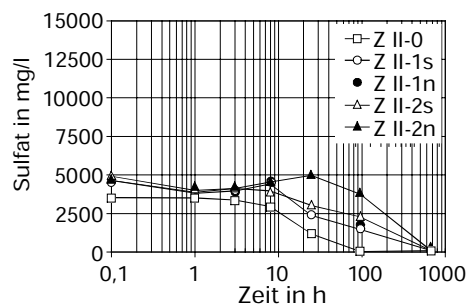
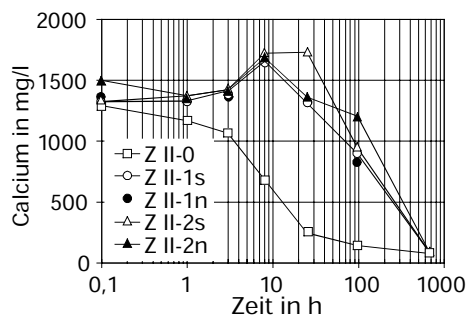


Bild B.90: Gehalte an Calcium und Sulfat in den Porenlösungen von Zement Z II, sofortige und nachträgliche Zugabe von 1,0 bzw. 2,0 M.-% LVZ

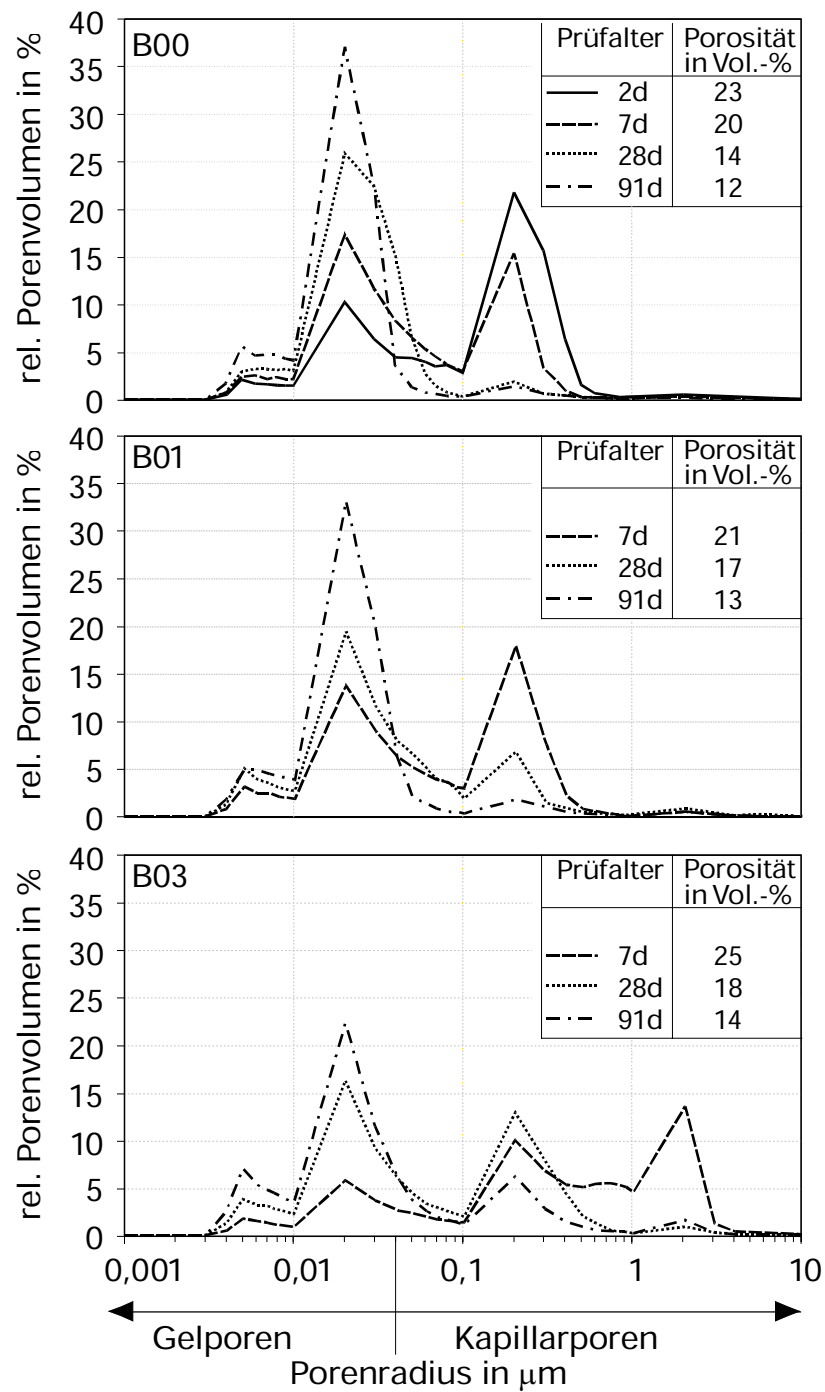


Bild B.91. Porenradienverteilung und Gesamtporosität der Feinmörtelmatrix der Betone B00, B01 und B02 im Alter von 2, 7, 28 und 91 Tagen



### ***Ehrenwörtliche Erklärung***

Ich erkläre hiermit ehrenwörtlich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet. Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- und Beratungsdiensten (Promotionsberater oder anderer Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem wissenschaftlichen Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen. Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Ich versichere ehrenwörtlich, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit gesagt und nichts verschwiegen habe.

Düsseldorf, den 20. August 2003

## **Lebenslauf**

Name:		Jörg Rickert
Geburtsdatum:		01.02.1971
Familienstand:		verheiratet
Staatsangehörigkeit:		deutsch
Schulausbildung:	1977 - 1987 1987 - 1990	Polytechnische Oberschule in Gotha Berufsausbildung (Baufacharbeiter) mit Abitur, Prädikat: Auszeichnung
Wehrersatzdienst:	1990 - 1991	Zivildienst in kirchlicher Institution – Pflege und Betreuung älterer und behinderter Menschen
Studium:	1991 - 1996	Bauhaus-Universität Weimar Fakultät Bauingenieurwesen / konstruktiver Ingenieurbau Schwerpunkt Baustoffe Thema der Diplomarbeit: Frost- Tausalz-Widerstand steinkohlenflugaschehaltigen Betons Gesamtprädikat: Gut
beruflicher Werdegang:	1996 - 2003	Wissenschaftlicher Mitarbeiter des Vereins Deutscher Zementwerke e.V. in Düsseldorf, Abteilung Betontechnik Forschungsschwerpunkte: Recycling von Restwasser und Frischbeton Selbstverdichtender Beton Wirkungsmechanismen von Zusatzmitteln (Verzögerer, Langzeitverzögerer, Fließmittel)
weitere Qualifikationen:	2004 -	Postdoc Stipendium der Gerd- Wischers-Stiftung E-Schein